JUL 30 1926

1926 No. 4 bis 6

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
PROF. DR. B. RASSOW, LEIPZIG

NEUE FOLGE, BAND 113

VIERTES BIS SECHSTES HEFT

LEIPZIG
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH
SALOMONSTRASSE 18b

Bestellungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band im In- und Auslande Rm. 15.— zuzügl. Porto bei direkter Zusendung für das Inland Rm. —.50, für das Ausland Rm. 1.—

Ausgegeben im Juni 1926

Inhalt

Seite

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

Max Trautz u. Edwin Ufer: 181. Fragen der organischen Chemie. II. Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds 105

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden.

Wilhelm Steinkopf u. Theodor Höpner: Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers aus böhmischer Braunkohle . . . 137

Wilhelm Steinkopf, Johannes Roch und Karl Schultz: Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen 159

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig.

Heinrich Walbaum: Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas 166

Georg Weissenberger, Richard Henke und Fanny Kawenoki: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXII. Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen 171

Georg Weissenberger und Fritz Schuster: Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIII. Betrachtungen über den Dampfdruck . 180

Manuskripte sind zu senden an den

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg

181. Fragen der organischen Chemie. II

Beiträge zur Kenntnis des monomeren Formaldehyds

Von

Max Trautz und **Edwin Ufer**

(Eingegangen am 6. April 1926)

I. Einleitung

Der gasförmige Formaldehyd (1) H.CHO, der bei fast allen Darstellungsarten zunächst entsteht, ist noch wenig untersucht. Nach keiner bisher angegebenen Darstellungsmethode läßt er sich mit Sicherheit in monomerer, leidlich haltbarer Gasform gewinnen (vgl. S. 118).

Ist er einmal darstellbar, so ist diese einfachste Form für die Untersuchung von Gasgleichgewichten und Reaktionsgeschwindigkeiten von hervorragendem Belang. Vorliegende Arbeit zeigt, wie man H.CHO rein und befriedigend haltbar gewinnt.

II. Frühere Darstellungsmethoden

Zunächst wurden schon beschriebene Arbeitsweisen systematisch untersucht.

A. Darstellung aus wäßrigen Lösungen

Die wäßrige Lösung haben Auerbach und Barschall (2) bearbeitet. In ihr besteht Gleichgewicht zwischen einem trimeren und einem monomeren Hydrat. Mit der Temperatur nimmt der Zerfall der trimeren Verbindung in die monomere etwas zu. Will man aus wäßrigen Lösungen durch Wasserentziehung oder Austreiben gasförmigen Aldehyd erhalten, so ist zu erwarten, daß man mehr monomolekularen Aldehyd bei höherer Temperatur bekommt.

1. Freimachen durch Austreiben und Verdampfen

Trotzdem Absaugen aus der wäßrigen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig Aussicht bot, wurde auch dies versucht. Aus einem 100 ccm-Kölbchen mit 50 ccm wäßriger Formaldehydlösung wurde durch Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe das Gas entbunden, strich durch ein Glaswollefilter, dann über entwässertes Glaubersalz und trat in eine Bunte-Bürette zur Gasanalyse. Nur während der ersten Minuten entwickelte sich kräftig Gas. Es genügte jedoch nicht einmal zur Ausführung einer Gasanalyse.

Bei Destillation zeigt der Aldehyd nach Auerbach ein Paradoxon gegen den Satz von Konowalow (3), wonach „bei der Verdampfung eines Gemisches die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich so ändern muß, daß ihr Dampfdruck sich verkleinert". Dies deutet man durch Instabilität, Verzögerung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Monomerem, Polymerem und Hydraten. Die Destillate zeigten nicht die gewünschten Eigenschaften, sie waren wenig flüchtig und bestanden wahrscheinlich fast nur aus Hydraten des Formaldehyds, die sich bei Abkühlung wieder sehr rasch kondensierten und keine nennenswerten Mengen beständigen Formaldehydgases lieferten. Auch Destillationsversuche im Vakuum konnten diese Ergebnisse kaum bessern. Das Destillat war aldehydärmer als der Rückstand, der eine Anreicherung bis auf 40% Formaldehyd aufwies und bei späteren Versuchen (vgl. u.) Verwendung fand.

Die Untersuchung von Auerbach (2) erklärt dieses merkwürdige Verhalten durch die geringe Depolymerisationsgeschwindigkeit. Stört bei diesen Versuchen die Langsamkeit der Gleichgewichtseinstellung, so läßt sich bei den weiter unten besprochenen Darstellungen gerade diese Langsamkeit der Reaktion mit Vorteil benutzen.

2. Freimachung durch Einwirkung chemischer Mittel

Bei Auftropfen konzentrierter Formaldehydlösung auf feingepulvertes Permanganat beobachteten Frankforter und West (4) „eine heftige Reaktion unter Bildung großer Mengen gasförmigen Aldehyds unter gleichzeitiger erheblicher Wärmeentwicklung". Als beste Ausbeute an Formaldehydgas gaben sie 71,4% des angewandten Aldehyds an. Das Gas trat durch ein kurzes, aber weites Rohr in eine als Windkessel gedachte und mit Wasser als Auffangflüssigkeit beschickte Flasche. Den darin absorbierten Formaldehyd bestimmten die Forscher durch Titration. Denn es mangelt an geeigneten Analysenmethoden für gasförmigen Aldehyd, während für die wäßrige Lösung zahlreiche Methoden bekannt sind. Sie sollen schnell und bei Zimmertemperatur arbeiten. Wir fanden die KCN-Methode besonders geeignet und verwendeten sie.

Um reines Aldehydgas zu erhalten, haben wir den Apparat von Frankforter und West etwas verändert. Ein Rundkölbchen mit weitem Hals, Eintropftrichter und aufgesetztem Kugelkühler war durch

ein 3 m langes Gasentbindungsrohr mit zwei Absorptionsvorlagen verbunden. Die gasförmigen Produkte der Reaktion nach Frankforter und West bestehen nach unseren Untersuchungen nur zum geringsten Teil wirklich aus Formaldehydgas, der weitaus größte Teil sind Oxydationsprodukte, hauptsächlich CO_2, bei deren Entwicklung geringe Mengen gasförmigen Formaldehyds mitgerissen werden. Die Hauptmenge des Formaldehyds wird aber wohl durch die Reaktionswärme verdampft, was bei Frankforter und West infolge sofortiger Abfangung des Gases im Wasser nicht so deutlich in Erscheinung treten konnte. Die Verdampfungsprodukte sind hauptsächlich Hydrate bzw. Polymere des Formaldehyds, denn bei unserer Anordnung bildete sich im Kühler ein in den Kolben zurückfließendes Kondensat, während sich das absichtlich lang gewählte Gasentbindungsrohr mit weißen gelatinösen Massen von offenbar höher molekularen Hydraten füllte. Titration der vorgelegten n/10-KCN-Lösung ergab nur außerordentlich geringe Ausbeuten an Formaldehydgas, unter 1 v. H. der angewandten Formaldehydmenge, und konnte auch trotz weitestgehender Variierung der Versuchsbedingungen (Eintropfgeschwindigkeit des Formaldehyds, verschiedener Verteilungsgrad des $KMnO_4$ und seine Mischung mit den verschiedensten, den Reaktionsverlauf mildernden indifferenten Beimengungen, sowie Reaktionsdauer) nicht wesentlich gefördert werden. Auch Versuche unter vermindertem Druck änderten dieses Ergebnis nicht bedeutend.

Somit ist gezeigt, daß nach dieser Methode wohl Formaldehyd in Form seiner Hydrate oder Polymeren entwickelt werden kann, daß sie aber zur Entwicklung des gasförmigen H.CHO nicht geeignet ist.

3. Freimachung durch wasserentziehende Mittel

Einen grundsätzlich anderen Weg weisen die Untersuchungen von Auerbach und Barschall(2) an wäßrigen Formaldehydlösungen. Sie machen Hydratbildung des Formaldehyds sehr wahrscheinlich, die auch die Hartnäckigkeit erklärt, mit der einmal in Wasser gelöster Formaldehyd festgehalten wird. Geeignete Dehydratisierungsmittel mußten daher noch am meisten Aussicht auf Darstellung genügender Mengen gasförmigen Aldehyds bieten. Nur energisch und rasch wasserentziehende Mittel konnten dazu in Frage kommen, da der Formaldehyd mit anderen infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit entweder weiter reagiert oder von ihnen unbeeinflußt bleibt.

Daher wurde die Einwirkung von Phosphorpentoxyd untersucht, und zwar mit der schon bei der $KMnO_4$-Methode beschriebenen Anordnung, also mittels des Eintropfverfahrens. Anfangs trat stürmisch Gas auf, durch Außenkühlung nur schwierig zu mäßigen. Schwerflüchtige Anteile wurden durch einen Rückflußkühler von neuem der Reaktion zugeführt. Das Gas wurde in n/10-KCN-Lösung aufgefangen, wegen des heftigen Stroms in mehreren Absorptionsgefäßen hintereinander. Die Reaktion erlahmte schon nach wenigen Minuten durch Zersetzung des noch im Reaktionsgefäß verbliebenen Aldehyds unter

reichlicher Abscheidung von Kohle. So war die Ausbeute an Gas gering und konnte auch bei Fortsetzung der Versuche unter vermindertem Druck nicht im gewünschten Maß gesteigert werden. Zwar ließ sich so die Kohleabscheidung vollständig vermeiden, so daß die Gasentwicklung bedeutend länger im Gang blieb. Dagegen stellte sich schließlich weitgehende Polymerisation zu weißen gelatinösen Massen ein, die der weiteren Gasentwicklung ein Ziel setzte. Die Gasausbeute konnte nicht über einige Prozent der angewandten Formaldehydmenge gesteigert werden.

Die hierbei benutzten sehr formaldehydreichen Lösungen von der früher angegebenen Vakuumdestillation her (bis zu 50%) waren übrigens nur kurze Zeit haltbar. Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd verlief an ihnen äußerst stürmisch, so daß die Reaktion durch Suspension in Glaswolle und sehr vorsichtiges Zugeben der Formaldehydlösung zu mildern war. Die reichliche Gasentwicklung dauerte länger an. Aber Entbindung gasförmigen Aldehyds in dem der hohen Konzentration der Lösung entsprechenden Maß trat nicht ein. Vielmehr setzte hier nach einiger Zeit vollständige Polymerisation, Erstarrung zu einer festen weißen Masse der weiteren Gasentwicklung ein Ende. Auch hier waren Ausbeuten von Formaldehydgas von mehr als 5 v. H. der angewandten Formaldehydmenge bestimmt nicht zu erreichen. In Wirklichkeit war die Ausbeute noch geringer, da man das entwickelte Rohgas keiner weiteren Reinigung unterzog.

Die gesamten vorliegenden Darstellungsmethoden aus wäßrigen Lösungen eignen sich also, da man ungewöhnlich große Mengen an Ausgangsmaterial verbraucht, nicht für Darstellung reinen Aldehydgases.

Drei Eigenschaften des Formaldehyds hindern, wie wir gesehen haben, seine Gewinnung auf diesen Wegen:

1. die starke Neigung zur Polymerisation; bei gewöhnlicher Temperatur Stabilität nur für höhere Polymere;

2. die starke Affinität zu Wasser, aus der sich das abnorme Verhalten einer wäßrigen Formaldehydlösung erklärt;

3. die leichte Angreifbarkeit des Formaldehyds durch verschiedene Reagenzien.

Während sich aus dem letzten Grund eine Mäßigung der Reaktionsgeschwindigkeit empfiehlt, begünstigt gerade sie wegen der zur Verfügung stehenden längeren Zeit die Polymerisation. Ein Hauptfehler der Darstellungsweise aus wäßrigen Lösungen ist die Mitdestillation bzw. das Mitgerissenwerden von Wasser, das, wie wir später zeigen werden, die Beständigkeit des monomeren Aldehydgases besonders ungünstig beeinflußt.

B. Freimachung durch Zersetzung der festen Polymeren

Die letzte Schwierigkeit umgeht man, wenn man vom festen Polymerisationsprodukt des Formaldehyds, dem Paraformaldehyd, ausgeht. Zwar ist dieser auch nicht ganz wasserfrei; doch läßt sich die geringe Menge noch vorhandenen Wassers aus ihm schon eher durch geeignete Methoden abtrennen.

Auch hier sind in der Literatur Darstellungsmethoden angegeben. Dies ist auch historisch der erste Weg, auf dem monomerer Aldehyd von Kekulé(6) erhalten wurde. Wir griffen daher auf seine ersten Versuche zurück. Er bekam den Formaldehyd durch Erhitzen der möglichst trockenen polymeren Modifikation gasförmig und verdichtete ihn „durch ein Gemisch von fester Kohlensäure mit Äther zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom Sdp. — 21°". Er stellte weiterhin fest, daß die Flüssigkeit „sehr leicht Polymerisation erleidet, bei — 20° schon ziemlich rasch, aber ruhig in eine weiße Substanz", reinen Paraformaldehyd, übergeht. Bei höherer Temperatur dagegen ging die Polymerisation ganz plötzlich „unter explosionsartigem Aufspritzen und knatterndem Geräusch" vor sich. Harries(7) erhielt bei der Anwendung noch stärkerer Abkühlung mittels flüssiger Luft eine „weiße Krystallmasse, die beim Erwärmen bei — 92° zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt". Die Trübung konnte Harries mittels Filtrieren durch ein Faltenfilter beseitigen, während Versuche, „die Dämpfe" vor der Kondensation durch Trockenmittel „vollständig wasserfrei zu erhalten", mißlangen. Chlorcalcium absorbierte die Dämpfe größtenteils oder veranlaßte sie zur Polymerisation, während Phosphorpentoxyd zu chemischen Eingriffen und zur Verkohlung führte. Die Ausbeute an monomerem Formaldehyd wurde dadurch so stark verringert, und die Beschaffenheit des monomeren Kondensats so weitgehend verändert, daß beim Versuch, aus ihm reinen gasförmigen Formaldehyd darzustellen, starke Detonation der Dämpfe eintrat. Harries mahnt deshalb zur Vorsicht und kommt zu dem Schluß, daß auf diesem Wege Reindarstellung von gasförmigem Formaldehyd nicht möglich ist. Leider sind beide

reichlicher Abscheidung von Kohle. So war die Ausbeute an Gas gering und konnte auch bei Fortsetzung der Versuche unter vermindertem Druck nicht im gewünschten Maß gesteigert werden. Zwar ließ sich so die Kohleabscheidung vollständig vermeiden, so daß die Gasentwicklung bedeutend länger im Gang blieb. Dagegen stellte sich schließlich weitgehende Polymerisation zu weißen gelatinösen Massen ein, die der weiteren Gasentwicklung ein Ziel setzte. Die Gasausbeute konnte nicht über einige Prozent der angewandten Formaldehydmenge gesteigert werden.

Die hierbei benutzten sehr formaldehydreichen Lösungen von der früher angegebenen Vakuumdestillation her (bis zu 50%) waren übrigens nur kurze Zeit haltbar. Die Einwirkung von Phosphorpentoxyd verlief an ihnen äußerst stürmisch, so daß die Reaktion durch Suspension in Glaswolle und sehr vorsichtiges Zugeben der Formaldehydlösung zu mildern war. Die reichliche Gasentwicklung dauerte länger an. Aber Entbindung gasförmigen Aldehyds in dem der hohen Konzentration der Lösung entsprechenden Maß trat nicht ein. Vielmehr setzte hier nach einiger Zeit vollständige Polymerisation, Erstarrung zu einer festen weißen Masse der weiteren Gasentwicklung ein Ende. Auch hier waren Ausbeuten von Formaldehydgas von mehr als 5 v. H. der angewandten Formaldehydmenge bestimmt nicht zu erreichen. In Wirklichkeit war die Ausbeute noch geringer, da man das entwickelte Rohgas keiner weiteren Reinigung unterzog.

Die gesamten vorliegenden Darstellungsmethoden aus wäßrigen Lösungen eignen sich also, da man ungewöhnlich große Mengen an Ausgangsmaterial verbraucht, nicht für Darstellung reinen Aldehydgases.

Drei Eigenschaften des Formaldehyds hindern, wie wir gesehen haben, seine Gewinnung auf diesen Wegen:

1. die starke Neigung zur Polymerisation; bei gewöhnlicher Temperatur Stabilität nur für höhere Polymere;

2. die starke Affinität zu Wasser, aus der sich das abnorme Verhalten einer wäßrigen Formaldehydlösung erklärt;

3. die leichte Angreifbarkeit des Formaldehyds durch verschiedene Reagenzien.

Während sich aus dem letzten Grund eine Mäßigung der Reaktionsgeschwindigkeit empfiehlt, begünstigt gerade sie wegen der zur Verfügung stehenden längeren Zeit die Polymerisation. Ein Hauptfehler der Darstellungsweise aus wäßrigen Lösungen ist die Mitdestillation bzw. das Mitgerissenwerden von Wasser, das, wie wir später zeigen werden, die Beständigkeit des monomeren Aldehydgases besonders ungünstig beeinflußt.

B. Freimachung durch Zersetzung der festen Polymeren

Die letzte Schwierigkeit umgeht man, wenn man vom festen Polymerisationsprodukt des Formaldehyds, dem Paraformaldehyd, ausgeht. Zwar ist dieser auch nicht ganz wasserfrei; doch läßt sich die geringe Menge noch vorhandenen Wassers aus ihm schon eher durch geeignete Methoden abtrennen.

Auch hier sind in der Literatur Darstellungsmethoden angegeben. Dies ist auch historisch der erste Weg, auf dem monomerer Aldehyd von Kekulé(6) erhalten wurde. Wir griffen daher auf seine ersten Versuche zurück. Er bekam den Formaldehyd durch Erhitzen der möglichst trockenen polymeren Modifikation gasförmig und verdichtete ihn „durch ein Gemisch von fester Kohlensäure mit Äther zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit vom Sdp. — 21°". Er stellte weiterhin fest, daß die Flüssigkeit „sehr leicht Polymerisation erleidet, bei — 20° schon ziemlich rasch, aber ruhig in eine weiße Substanz", reinen Paraformaldehyd, übergeht. Bei höherer Temperatur dagegen ging die Polymerisation ganz plötzlich „unter explosionsartigem Aufspritzen und knatterndem Geräusch" vor sich. Harries(7) erhielt bei der Anwendung noch stärkerer Abkühlung mittels flüssiger Luft eine „weiße Krystallmasse, die beim Erwärmen bei — 92° zu einer milchigen Flüssigkeit schmilzt". Die Trübung konnte Harries mittels Filtrieren durch ein Faltenfilter beseitigen, während Versuche, „die Dämpfe" vor der Kondensation durch Trockenmittel „vollständig wasserfrei zu erhalten", mißlangen. Chlorcalcium absorbierte die Dämpfe größtenteils oder veranlaßte sie zur Polymerisation, während Phosphorpentoxyd zu chemischen Eingriffen und zur Verkohlung führte. Die Ausbeute an monomerem Formaldehyd wurde dadurch so stark verringert, und die Beschaffenheit des monomeren Kondensats so weitgehend verändert, daß beim Versuch, aus ihm reinen gasförmigen Formaldehyd darzustellen, starke Detonation der Dämpfe eintrat. Harries mahnt deshalb zur Vorsicht und kommt zu dem Schluß, daß auf diesem Wege Reindarstellung von gasförmigem Formaldehyd nicht möglich ist. Leider sind beide

Mitteilungen nur äußerst skizzenhaft, bei Kékulé ist die Versuchsanordnung überhaupt nicht, bei Harries nur in kurzen Umrissen angegeben. Die Herren Cambier und Brochet(8), später Auerbach und Barschall(2) verdünnten das aus dem festen Paraformaldehyd entwickelte Gas mit trockenem N_2, um so die Repolymerisation hintanzuhalten, mußten dabei allerdings auf reines monomeres Gas verzichten, da die Depolymerisation nur äußerst unvollkommen blieb.

Durch unsere Versuche in dieser Richtung wurden die Verhältnisse bei der Destillation, Kondensation und Polymerisation des Formaldehyds wesentlich geklärt, wenn es uns so auch nicht gelang, monomeres Formaldehydgas in reiner, bei Zimmertemperatur längere Zeit haltbarer Form darzustellen. Die Verdampfungsprodukte des Formaldehyds wurden über Quecksilber aufgefangen. In ihnen selbst tritt wie auch bei Verdünnung mit N_2 oder CO_2 sehr schnell Polymerisation ein; auch war es nicht möglich, durch Mischen von Paraformaldehyd mit CO_2 abgebenden Reagenzien eine größere Stabilität des hieraus durch Erwärmen auf 100—120° erhaltenen, von vornherein mit CO_2 verdünnten Formaldehydgases zu erzielen.

Auch Versuche zur Darstellung ohne indifferenten Gasstrom unter stark vermindertem Druck durch einfaches Erhitzen führten nicht zu ausreichendem Erfolg. Als Entwicklungsgefäß diente dabei ein kurzes, weites Probierrohr, an dessen oberem Ende ein enges Gasentbindungsrohr angeschmolzen war, das in eine ebenfalls angeschmolzene 2-Liter-Kugel endete. Ihr Volumen genügte als künstliche Atmosphäre zum Konstanthalten des Wasserstrahlvakuums.

Zwar zeigte sich bei diesen Versuchen die Repolymerisation bei Drucken unter 100 mm zunächst nur schwach. Erst nach längerem Erhitzen bildete sich ein hauchdünner Beschlag, der sich auch bei längerem Fortsetzen der Versuche nicht sehr verstärkte. Erst beim Übergang zu höheren Drucken traten entsprechend dem Druckanstieg immer stärkere Beschläge auf, einerlei, ob das Gas die Kugel nur durchströmte, oder ob es in der Kugel verweilte. Doch waren die erzielten Gasmengen bei den niederen Drucken nur gering, und die Stabilität erschien uns noch nicht ausreichend.

Mit die wichtigste Beobachtung bei diesen Versuchen wurde an dem engen, der Verstopfung durch Polymerenablagerung besonders ausgesetzten Gasentbindungsrohr gemacht. Es wurde durch ein untergestelltes Flämmchen schwach erwärmt. Dabei zeigte sich das Rohr, obwohl die Erwärmung kaum über 50—80° getrieben wurde, auch bei höheren Formaldehyddrucken vollkommen beschlagfrei im Gegensatz zu seiner Umgebung. Daraus war zu ersehen, daß das Formaldehydgas bei leicht erreichbaren Temperaturen seine große Polymerisationsneigung zum mindesten zu festen polymeren Modifikationen verliert, wenn es vielleicht auch keinen Anspruch auf völlig reines monomeres Gas machen konnte.

Außerdem bewiesen diese Versuche, daß bei gewöhnlicher Temperatur die Depolymerisation des erhaltenen Gases — was nicht weiter zu verwundern — bei niederen Drucken am größten ist. Auch deuten sie auf den die Polymerisation fördernden Einfluß geringer Feuchtigkeitsspuren hin, der sich an der Stärke des Beschlags auf den Wasserspuren am meisten ausgesetzten Teilen des Apparats zeigte.

III. Neue Darstellungsweise

Bedeutete also die so modifizierte Methode einen Fortschritt in der Darstellung monomeren Aldehydgases, so lieferte sie wegen der sehr kleinen Drucke doch nur kleine Gasmengen. Es lag nahe, diesen Mangel durch Kombination mit der von Kékulé angewandten Tiefkühlung zu beseitigen. Drei Umstände mußten die Darstellung günstig beeinflussen:

1. Auslese der leichtest flüchtigen, also niedrigst-molekularen Anteile des angewandten Formaldehyds durch die bei dem niederen Druck bedeutend tiefere Gasentwicklungstemperatur.

2. Beseitigung der Repolymerisationsgefahr durch Arbeiten im Wasserstrahlvakuum und Heizung der Gasentbindungsrohre auf wenig unterhalb der Gasentwicklungstemperatur.

3. Festhalten und Anreichern des entwickelten Formaldehydgases im tief gekühlten Gefäß.

Die Kondensation wurde zunächst mit einer Mischung von fester CO_2 mit Toluol versucht. Kondensationsgefäß war ein

sehr weites Reagenzrohr mit eingeschliffener und fast bis auf den Boden reichender, nach unten erweiterter Zuleitung und seitlich angesetzter Ableitung. Jedoch genügte die Abkühlung offenbar infolge des stark verminderten Drucks noch nicht zur Kondensation des Gases. Im Gefäß sammelten sich nur geringe Mengen polymerer Ablagerungen, während im dahintergeschalteten Blasenzähler gleichzeitig lebhafter Gasdurchgang herrschte. Trotzdem zeigte sich bereits günstige Wirkung der Tiefkühlung. Das Gas legte jetzt eine bedeutend weitere Wegstrecke ohne Polymerenablagerung zurück, als vorher (Reinigung von Polymerisationskeimen).

Gewinnung größerer Gasmengen war durch nochmalige Kondensation mit flüssiger Luft möglich, wozu ein zweites, dem ersten ähnliches Kondensationsgefäß angeschlossen wurde. Darin erhielt man dann ein festes Kondensat, das beim Entfernen der Kühlflüssigkeit schmolz, sich aber sofort wieder unter kurzem Aufsieden und Zerspritzen polymerisierte. Man durfte kaum fehlgehen, wenn man die als feine Trübung in der erhaltenen Flüssigkeit vorhandenen Polymerisationskeime für dieses eigentümliche Verhalten verantwortlich machte und sie daher zunächst durch folgende Mittel zu beseitigen suchte.

1. Beschränkung der bereits in das erste Kondensationsgefäß gelangenden, noch nicht monomeren Gasanteile auf ein Minimum, also flüssige Luft als Kühlmittel auch für das erste Kondensationsgefäß.

2. Ablagerung der Polymeren in den obersten Teilen des ersten Kondensationsgefäßes.

Die erste Bedingung stellte an die Glasgefäße die äußerste Anforderung, da gleichzeitig eine Erhitzung des Gases bis unmittelbar über die Kühlflüssigkeit nötig war. Bei den Versuchen mit dieser Anordnung blieb zwar fast das ganze Kondensat im ersten Kondensationsgefäß, jedoch trat die erhoffte Trennung zwischen polymerem und monomerem Kondensat nicht in gewünschtem Maß ein. Das nach Entfernung der Kühlung aus dem ersten Kondensationsgefäße stürmisch unter Mitnahme von Polymerisationskeimen in das zweite übergehende Destillat war noch nicht rein genug.

Eine zweistufige Kondensation in den hier vorliegenden Verhältnissen in Form und Größe besonders angepaßten Konden-

sationsgefäßen führte schließlich im Verein mit einer Reihe aufeinanderfolgender Kunstgriffe, die sich bei der Darstellung wenig stabiler Verbindungen oder der Trennung von Gemischen bewährt haben, zum Ziel.

Der bei 100° größtenteils aus monomerem Formaldehydgas bestehende Abdampf des Sublimationsgefäßes wird durch flüssige Luft abgeschreckt. Dadurch wird das bei der hohen Temperatur für das monomere Gas günstige Gleichgewicht festgefroren, und Wasserreste frieren dabei aus. Aus diesem bereits von der Hauptmenge des Polymeren befreiten Kondensat von monomerem Formaldehyd und den noch darin verbliebenen Polymeren wird bei einer immer noch so tiefen Temperatur, daß die Polymerisationsgeschwindigkeit des Monomeren immer noch außerordentlich gering ist, dieses ausgeschmolzen (Aussaigern).

Das flüssige, schon fast reine Monomere wird aber sofort wieder durch flüssige Luft zum Erstarren gebracht, um die, wenn auch langsame, Polymerisation der flüssigen Phase tunlichst zu verhindern. Der ziemlich reine, feste monomere Formaldehyd wird bei möglichst tiefer Temperatur im Vakuum in eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage rasch abdestilliert. Die Destillation findet in so kurzer Zeit statt, daß keine meßbare Polymerisation im Gas eintreten kann, und somit eine nochmalige Trennung des monomeren Formaldehyds von seinen Polymeren beim Übergang vom ersten ins zweite Kondensationsgefäß stattfindet.

Das fraktionierte Ausschmelzen und Wiedererstarrenlassen wird zur Reinigung von den letzten etwa noch mitgerissenen Polymerisationskeimen im zweiten Kondensationsgefäß nochmals wiederholt, und so ein reines monomeres Kondensat erhalten, das sich **ohne** Polymerisationserscheinungen vollständig verdampfen läßt.

Aus ihm wird das reine monomere Formaldehydgas zu Versuchszwecken durch abermalige fraktionierte Destillation im Vakuum gewonnen. Der Reinigungsprozeß durchläuft also nacheinander folgende Stufen:

1. Sublimation und Abschreckung;
2. fraktioniertes Ausschmelzen;

3. fraktionierte Destillation im Vakuum;
4. nochmaliges fraktioniertes Ausschmelzen und nochmalige fraktionierte Destillation.

Der Apparat nahm nach vielen Wandlungen die aus Fig. 1 und 2 ersichtliche Form an.

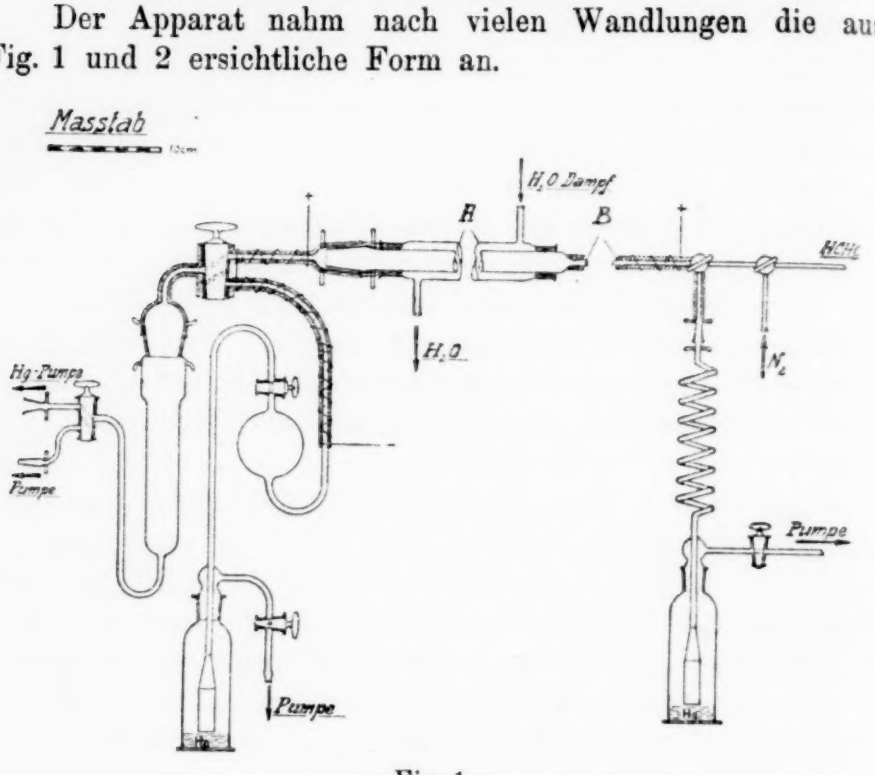


Fig. 1.

Durch *A* ist ein mit H_2O-Dampf geheizter Liebigkühler angedeutet. Bei *B* sind die Kondensationsgefäße in der Reihenfolge von Fig. 2 einzusetzen.

20 g über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrockneter Paraformaldehyd werden in gut gereinigte Glaswolle eingestäubt. Der auf Dichtigkeit geprüfte Apparat wird in zum späteren Gasstrom umgekehrter Richtung[1]) mit N_2 ausgespült, und ebenso evakuiert. Nun wird langsam auf 110° erwärmt.

Die ersten Anteile des Gases enthielten die Hauptmenge des noch zurückgebliebenen Wassers und wurden deshalb ins Freie abgeleitet. Zwei mit flüssiger Luft gefüllte Leerwandgefäße wurden dann vorsichtig über die beiden Kondensationsgefäße geschoben, und nach genügender Anwärmung des Zu-

[1]) Vgl. A. Curtius, Aktiver Wasserstoff, Dissert. Heidelberg 1926.

leitungsrohres zum ersten Kondensationsgefäß und geeigneter Drehung des Friedrichhahns mit der Auffangung des Gases begonnen. Durch den großen Temperatursprung auf kleinstem Raum, dem das Gas beim Eintritt ins erste Kondensationsgefäß unterliegt, trennt es sich sofort in einen polymeren Anteil, der sich als dichter Belag unmittelbar um die Eintritts-

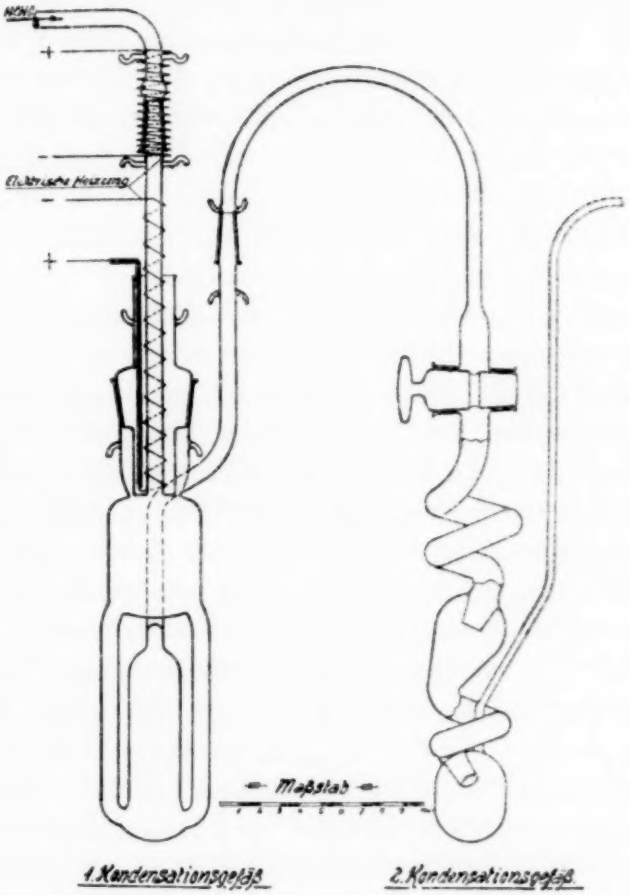


Fig. 2.

stelle des entwickelten Gases absetzt (am obersten Teil der Wand des ersten Kondensationsgefäßes), und einen monomeren. Das Polymerisat enthält auch die 5% Wasser, die auch im getrockneten Paraformaldehyd stets noch vorhanden sind. Dieses Wasser scheint zur Entstehung eben gerade dieses merkwürdigen Polymeren notwendig zu sein, das sich in verschiedener Hinsicht von dem Paraformaldehyd und den übrigen

bekannten Polymeren unterscheidet. Es setzt sich zum Unterschied von ihnen in dichten kompakten Massen ringförmig am Rand des Kondensationsgefäßes ab und ist so wenig spröde, daß es sich davon ablösen läßt. Es löst sich in Wasser nicht, in schwefelsaurer Lösung von $KMnO_4$ und selbst in stark schwefelsaurer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ langsamer auf, als monomerer Formaldehyd oder dessen sonstige aus dem HCHO-Gas entstehende Polymere. Nach Abtrennung des Wassers und dieses Polymeren polymerisiert sich der Formaldehyd viel langsamer. Diese nicht näher untersuchte Modifikation des Formaldehyds ist wohl identisch mit dem von Herrn Staudinger (9) untersuchten Trioxymethylen, wenn sie hier auch wahrscheinlich bei der langen Entwicklungsdauer mit geringen Mengen anderer Polymeren verunreinigt ist.

Der monomere Anteil dagegen schichtet sich auf dem Boden des Kondensationsgefäßes als feste schneeartige Masse auf.

Nach ungefähr zweistündiger Entwicklung, während der die rasch um den geheizten oberen Rand des Gefäßes verdampfende flüssige Luft dauernd ersetzt werden muß, hat sich genügend monomeres Kondensat gebildet, so daß die Entwicklung abgebrochen werden kann. Durch vorsichtiges Erwärmen des oberen Teils des ersten Kondensationsgefäßes mittels langsamen Auf- und Abbewegens des Kühlmittels wird der monomere Aldehyd abgedampft. Der untere Raum des Kondensationsgefäßes taucht dabei dauernd in flüssige Luft, während die noch darin vorhandenen Polymerenreste im oberen Teil zurückbleiben. Das monomere Destillat erstarrt jedoch sofort wieder in dem unteren, dauernd in flüssiger Luft befindlichen Teil des ersten Kondensationsgefäßes, aber jetzt bereits in sehr weitgehend gereinigter Form, und kann sich bei der tiefen Temperatur nicht rückpolymerisieren.

Überdestillieren ins zweite ganz in flüssige Luft tauchende Kondensationsgefäß mittels sehr sorgfältiger geringer Erwärmung reinigt es noch weiter. Hierbei bleibt der Durchgang durch die warme Zwischenzone entsprechend den oben angeführten Beobachtungen ohne schädigende Wirkung. Der monomere Formaldehyd scheidet sich in den mit flüssiger Luft gekühlten, beiden oberen Windungen des zweiten Kondensationsgefäßes als durchsichtige eisartige Masse ab. Sie wird dann durch

Einbringen in ein über dem Kühlmittel liegendes geeignetes Temperaturgebiet zum Schmelzen und Abtropfen in die erste eiförmige Erweiterung gebracht. Diese liegt jedoch mit ihrem unteren Drittel noch in der Kühlflüssigkeit, so daß hier wiederum sofortige Erstarrung der abgeschmolzenen Anteile eintritt. Nochmaliges Wiederholen dieses Verfahrens liefert schließlich in der unteren Kugel des zweiten Kondensationsgefäßes den reinen monomeren festen Aldehyd. Durch gelindes Erwärmen kann er unverändert geschmolzen und durch einfaches Entfernen des Kühlmittels zu Versuchszwecken abdestilliert werden.

IV. Qualitatives Verhalten des Formaldehydgases

Das Gas war leicht mittels derselben Reaktionen, wie sie auch die wäßrigen Lösungen geben, als Formaldehyd zu erkennen. Zur Absorption läßt man es am besten in ein evakuiertes und mit Absorptionsflüssigkeit beschicktes Gefäß einströmen. Die katalytische Wirkung des über der Absorptionsflüssigkeit befindlichen Wasserdampfes ist so stark, daß das Gas sich augenblicklich zu schneeartigen wolkigen Massen zusammenballt und zu enge Gefäße verstopft werden. Unsere Anordnung bestand in zwei hintereinandergeschalteten Kaliapparaten. Hierbei wurden die festen Polymeren leicht von der Absorptionsflüssigkeit aufgenommen.

Permanganat entfärbte sich in verdünnter und in konzentrierter Schwefelsäurelösung schnell. Etwas langsamer verläuft die Reduktion von Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung.

Die beste Identifizierung war jedoch durch die Polymerisationserscheinung gegeben. Hierzu wurde eine Halbliterkugel durch einen Dreiweghahn, der gleichzeitig ein Evakuieren gestattete, an das zweite Kondensationsgefäß angeschlossen. In die evakuierte, vorher sorgfältig gereinigte Kugel ließ man das Gas einströmen. Die Polymerisation, kenntlich an der Bildung eines hauchdünnen Belags, tritt erst nach einiger Zeit ein, schreitet aber nach Bildung der ersten Polymerenspuren rascher fort unter Absetzen eines dicken, weißen Beschlags an der Wand. Im nicht durch Tiefkühlung gereinigten Gas, oder in nicht aufs peinlichste gereinigten und getrockneten Gefäßen setzte die Polymerisation sofort ein.

Durch Keime oder Feuchtigkeitsspuren läßt sich auch das anfängliche Mißlingen zahlreicher Versuche mit Formaldehydgas erklären. Beim Eintauchen der Kondensationsgefäße in die flüssige Luft wurden aus dem zur Pumpe führenden Leitungsstück aus früheren Versuchen stammende Polymerisationskeime in die Kondensationsgefäße hineingerissen. Eine in die Pumpenleitung gelegte, vor jedem Versuch sorgfältig gereinigte, mit Quecksilber beschickte Waschflasche half dem Übelstand ab. Besonders stark begünstigt neben Feuchtigkeit feinst verteilte Kohle die Polymerisation, wie sie auch Formaldehydgas begierig absorbiert.

Die bisherigen Ergebnisse ließen erhoffen, bei der Auffindung noch besserer Bedingungen Formaldehydgas auch für längere oder praktisch beliebig lange Zeit beständig zu bekommen. Zu diesem Zweck wurden die Versuche bei erhöhter Temperatur fortgesetzt. Hierzu wurde statt der obigen Halbliterkugel eine starkwandige Einliterkugel eingesetzt, die in einem Paraffinbad erhitzt werden konnte.

War das monomere Kondensat in der früher beschriebenen Weise dargestellt, die Kugel auf Versuchstemperatur gebracht und evakuiert, so wurde sie mit dem gegen das erste Kondensationsgefäß verschlossenen zweiten Kondensationsgefäß verbunden, und das absiedende Gas strömte ein. Nach Schließung des Hahns zwischen Kondensationsgefäß und Kugel war die Beobachtung des Gases bei verschiedenen Temperaturen möglich. Variierte man bei der Darstellung des monomeren Aldehyds seine Menge, so hatte man auch beliebige Drucke zur Verfügung. So konnten die verschiedensten, wenn auch nicht genau vorausbestimmbaren Drucke und Temperaturen von Zimmertemperatur bis zu 120° in Anwendung kommen. Von Temperaturen über 80° an zeigte sich das Gas bei allen erhaltenen Drucken beliebig lange beständig. Die Versuche wurden bis zu mehreren Stunden ausgedehnt.

Sie führten zu dem Ergebnis, daß man mit Formaldehydgas unter obigen Bedingungen bei beliebigen Konzentrationen ebenso arbeiten kann, wie mit anderen Gasen unter den üblichen Bedingungen. Immerhin ist Vorsicht geboten, daß sich nicht durch Undichtigkeiten dem Formaldehydgas Luft beimischt, sonst führt dies

zu gefährlichen Explosionen unter Gefäßzertrümmerung. Daher wurde die Apparatur in allen Teilen miteinander verschmolzen.

V. Analysenmethoden

1. Die KCN-Methode (10) beruht auf der Anlagerungsfähigkeit von KCN an Formaldehyd zu der in Wasser löslichen K-Verbindung des Oxyacetonitrils mittels der Cyanhydrinreaktion, aus der mit $AgNO_3$ in schwach salpetersaurer Lösung kein AgCN ausfällbar ist.

Analysengang:

Man tropft in eine abgemessene, überschüssige Menge salpetersaurer Silbernitratlösung eine abgemessene Menge KCN-Lösung ein, die die Formaldehydlösung bereits zugesetzt enthält. Der KCN-Gehalt der Lösung muß gegenüber dem Formaldehydgehalt der zugegebenen Formaldehydlösung im Überschuß bleiben. Ausfällen des überschüssigen KCN als AgCN und Abfiltrieren davon. Rücktitration des überschüssigen $AgNO_3$ mit NH_4SCN-Lösung nach Volhard.

2. Die H_2O_2-Methode von Blank und Finkenbeiner (11) benutzt die Oxydationsfähigkeit des Formaldehyds durch H_2O_2 zu Ameisensäure in alkalischer Lösung unter Rücktitration des angewandten Alkaliüberschusses.

Analysengang:

Eine abgewogene Menge Formalin wird in überschüssige 2/n-NaOH-Lösung gegeben und unter langsamem Zugeben von reinem (säurefreiem) 3 prozent. H_2O_2 während einiger Minuten oxydiert. Nach einigem Stehen unter öfterem Umschütteln wird die noch unverbrauchte NaOH-Lösung mit H_2SO_4 oder HCl zurückgemessen.

Tabelle 1

a) HCHO-Gehaltsbestimmungen der verwendeten Formaldehydlösung
Ausgangsmaterial: Käufliche Formalinlösung.
Angewandt: 10 ccm einer 1 : 100 mit Wasser verdünnten Formalinlösung.

	I.	II.
HCHO-Prozentgehalt der Ausgangsformalinlösung	36,78 %	36,46 %
Mittel	36,62 %	

b) Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

1. Durch Austreiben

	I.	II.
HCHO-Gehalt der Ausgangslösung .	36,62 %	36,62 %
HCHO-Prozentgehalt der Formalinlösung nach dem Versuch . . .	35,82	35,66
Ausbeute an in Freiheit gesetztem Formaldehydgas	0,80	0,96

Tabelle 2

Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

2. Durch Destillation einer Formalinlösung von 36,62% HCHO-Gehalt

Aus 100 g Formalinlösung werden je 40 g überdestilliert. HCHO-Gehaltsbestimmung von Destillat und Rückstand, durchgeführt mit je 10 ccm derselben 1 : 100 mit Wasser verdünnt.

	bei Atmosphärendruck		im Vakuum	
	Versuch I	Versuch II	Versuch I	Versuch II
Gesamt-HCHO-Gehalt in Destillat + Rückstand nach dem Versuch . .	35,78 g	35,86 g	35,52 g	35,24 g
HCHO-Gehalt der angew. Formalinlösung vor dem Versuch . . .	36,62	36,62	36,62	36,62
in Freiheit gesetzte Formaldehydgasmenge . . .	0,84	0,76	1,10	1,38

Tabelle 3

VI. Quantitative Versuche mit Formaldehydgas

1. Durch das Bisherige ist die Möglichkeit zu quantitativen Versuchen am HCHO-Gas gegeben. Zuerst mußte geprüft werden, ob das Gas dem Gasgesetz einigermaßen gehorcht oder sich etwa merklich umkehrbar polymerisiert, bzw. wie groß etwa die Abweichungen wären. Ergab Druckmessung bei konstantem Volumen und bei Variation der Temperatur eine geradlinige p-T-Kurve, so gilt das Gasgesetz hinreichend.

Dabei mußte die teilweise Polymerisation des Gases in dem aus dem Bad herausragenden kurzen, kalten Leitungsstück vermieden, und der Druck im Innern der Kugel gemessen werden. Sorgfältig getrocknetes, reines Quecksilber war allein als Sperrmittel geeignet, da merkwürdigerweise an ihm keine Polymerisation auftrat. Die Polymerisation an den Verbindungsrohren zum Manometer ließ sich durch Umwickeln mit Asbestschnur und elektrisch beheiztem Cr–Ni-Draht vermeiden. So ward die Glasleitung und das über der Sperrflüssigkeit befindliche Manometer ebenfalls auf die in der Kugel herrschende Versuchstemperatur gebracht.

Tabelle 3

Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

3. Durch Auftropfen von Formalin auf $KMnO_4$

Absorption des entwickelten Gases in 20 ccm n/10-KCN zur Analyse verwendet:	angewandt 10 g $KMnO_4$			
	15 g käufliches Formalin (36,62 %) = 5,47 g HCHO		10 g durch Destillation konzentrierte Formalinlös. (47,96 %) = 4,79 g HCHO	
	10 ccm Absorptionsflüssigkeit		20 ccm Absorptionsflüssigkeit	
a) bei Atmosphärendruck	I.	II.	I.	II.
Ausbeute an angewandtem Formaldehyd . .	0,82 %	0,79 %	1,50 %	1,45 %
b) bei 50 mm Hg				
Ausbeute an angewandtem Formaldehyd . .	0,95 %	0,98 %	1,82 %	1,90 %

Tabelle 4

Analysen zu den Darstellungsversuchen von Formaldehydgas

4. Durch Einwirkung von P_2O_5 auf Formalin

Absorption des entwickelten Gases in 40 ccm n/10-KCN zur Analyse verwendet:	angewandt 10 g P_2O_5			
	10 g käufliches Formalin (36,62 %) = 3,651 g HCHO		10 g durch Destillation konzentrierter Formalinlös. (48,44 %) = 4,844 g HCHO	
	20 ccm Absorptionsflüssigkeit			
a) bei Atmosphärendruck	I.	II.	I.	II.
Ausbeute an angewandtem Formaldehyd . .	1,97 %	2,00 %	2,53 %	2,48 %
b) bei 50 mm Hg				
Ausbeute an angewandtem Formaldehyd . .	2,25 %	2,26 %	3,03 %	3,15 %

Ein ganz kurzes Differentialmanometer mit fast vollständiger Quecksilberfüllung und daran angeschlossenem eigentlichem Manometer maß die Absolutdrucke (Fig. 3).

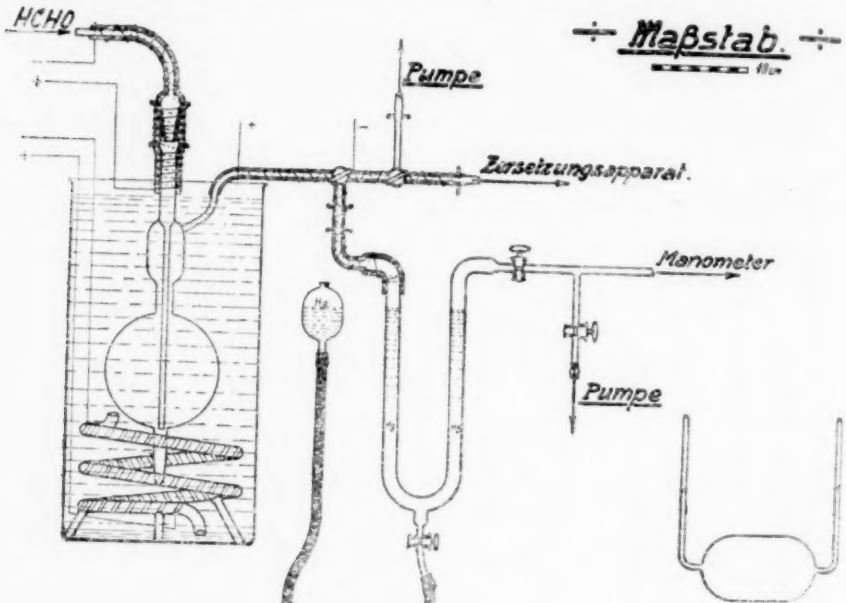


Fig. 3.

Der Gasinhalt wurde nun auf den gewünschten Druck eingestellt, dann die Gasentwicklung durch Wiedereintauchen des Kondensationsgefäßes in flüssige Luft unterbrochen. Bei Drucken bis zu einer Atmosphäre und Temperaturen von 80 bis 120° trat keine Polymerisation auf. Längere Versuchsdauer erschien jedoch wegen der Langsamkeit der Reaktionen des Formaldehyds geboten. Ein Hahn mit besonders weiter Bohrung erlaubte, die Verbindung zwischen Kugel und Manometer nur für den Augenblick der Druckmessung herzustellen und dann abzuschließen. Er wurde zur Vermeidung der Polymerisation in ihm ebenfalls geheizt und mit einem Vaselin–Paragummigemisch von besonders angepaßter Konsistenz gedichtet.

Waren die Apparate durch Blindversuch mit trockener Luft auf Dichtigkeit geprüft, und Kugel wie verbindende Leitungsstücke auf Versuchstemperatur gebracht, so ließ man das entwickelte Gas bei etwa 90° in die evakuierte Kugel ein-

strömen und las dann den Anfangsdruck ab. Man begann dann mit der langsamen Erwärmung des Gases und bestimmte die zu den betreffenden Temperaturen gehörigen Drucke durch kurzes Öffnen des Verbindungshahns und rasches Ablesen des Drucks am Manometer. Es konnten so auf- und absteigende Drucktemperaturkurven beigegebener Art aufgenommen werden, die in ihrem ganzen Verlauf das Kriterium der idealen Gase zeigen: Proportionalität zwischen Temperatur und zugehörigem Druck (Tab. 5 und Fig. 4).

Tabelle 5

Prüfung auf Idealitätsgrad am HCHO

Füllung Formaldehyd

I. $b_{red.}$ 747,1 mm Hg; Temp. 19,0°

II. $b_{red.}$ 748,9 mm Hg; Temp. 20,5°

Zeit in Min.	Temp. in °C	Man.-Diff. korr.	Druck in mm Hg	Zeit in Min.	Temp. in °C	Man.-Diff. korr.	Druck in mm Hg
3^{10}	82,6	178,9	568,2	2^{25}	84,2	164,0	584,9
3^{25}	89,3	164,4	582,7	2^{40}	90,9	145,5	603,4
3^{35}	93,1	151,9	595,2	2^{50}	93,9	137,5	611,4
3^{50}	98,4	141,5	605,6	3^{10}	99,4	126,1	622,8
4^{05}	102,2	129,0	618,1	3^{25}	103,8	113,6	635,3
4^{20}	105,8	120,1	627,0	3^{40}	107,5	106,2	642,7
4^{35}	109,4	111,6	635,5	3^{55}	111,3	94,7	654,2
4^{50}	112,9	104,6	642,5	4^{10}	114,7	89,2	659,7
5^{05}	115,4	96,7	650,4	4^{30}	119,5	76,8	672,1
5^{20}	118,2	90,7	656,4	4^{40}	117,7	81,3	667,6
5^{35}	118,7	89,2	657,9	5^{05}	110,6	89,7	659,2
5^{50}	114,3	102,2	644,9	5^{15}	108,2	102,7	646,2
6^{05}	110,5	108,6	638,5	5^{40}	101,0	121,6	627,3
6^{20}	104,2	123,1	624,0	5^{55}	97,1	130,1	618,8
6^{35}	98,6	137,0	610,1	6^{10}	93,7	138,5	610,4
6^{50}	92,4	152,0	595,1	6^{40}	85,4	153,9	595,9
7^{05}	85,4	171,4	575,7				

2. Nunmehr ward der interessantesten und zugleich wichtigsten Eigenschaft des Formaldehyds Beachtung geschenkt, seiner langsamen Polymerisation.

Hierzu wurde der oben beschriebene Apparat verwendet mit dem Unterschied, daß die Messung bei Zimmertemperatur ausgeführt wurde. Der auf Dichtigkeit geprüfte, mit der Quecksilberpumpe evakuierte Apparat wird mit dem reinen Gas gefüllt, und der Anfangsdruck bestimmt. Nach gewissen Zeitabschnitten werden dann die zugehörigen, langsam fallenden Drucke abgelesen. Die Versuchsreihen zeigen bei der allerdings geringen Variationsmöglichkeit der Versuchstemperatur,

V = konstant. Versuchsdauer $3^1/_2$ Stunden.
Fig. 4.

wie sie das Arbeiten bei Zimmertemperatur erlaubt, keine die experimentellen Fehlergrenzen übersteigenden Abweichungen voneinander, so daß mit den in Tab. 6 angeführten auch die übrigen Versuche wiedergegeben sind. Daraus geht hervor, daß der Temperaturkoeffizient trotz der Langsamkeit der Reaktion klein ist. Das macht die ohnehin (vgl. Einfluß der festen Polymeren und des Wassers) sehr wahrscheinliche Wandreaktion so gut wie gewiß.

Tabelle 6

Messung der Polymerisationsgeschwindigkeit

Bestimmung I $b_{red.}$ 753,0 mm Hg; Temp. 23,40°					Bestimmung II $b_{red.}$ 743,7 mm Hg; Temp. 22,75°				
Nr.	Zeit in Min.	Man.-Diff. korr.	Druck p	ln p	Nr.	Zeit in Min.	Man.-Diff. korr.	Druck p	ln p
1	17	261,9	491,1	6,189	1	15	247,5	496,2	6,200
2	22	272,4	480,6	6,168	2	20	258,9	484,8	6,176
3	27	283,4	469,6	6,144	3	25	269,4	474,3	6,154
4	32	292,3	460,7	6,125	4	30	279,3	464,4	6,133
5	37	302,3	450,7	6,103	5	35	289,4	454,3	6,111
6	42	312,3	440,7	6,081	6	40	299,3	444,4	6,089
7	47	321,3	431,7	6,060	7	45	308,8	434,9	6,075
8	52	329,3	423,7	6,042	8	50	317,3	426,4	6,048
9	57	338,1	414,9	6,021	9	55	325,4	418,3	6,029
10	62	346,1	406,9	6,001	10	60	333,3	410,4	6,010
11	67	352,6	400,4	5,985	11	65	340,6	403,1	5,992
12	72	360,5	392,5	5,965	12	70	348,0	395,7	5,973
13	77	367,5	385,5	5,947	13	75	356,1	387,6	5,953
14	82	373,5	379,5	5,932	14	80	361,5	382,2	5,939
15	87	379,5	373,5	5,916	15	85	367,0	376,7	5,924
16	93	386,0	367,0	5,898	16	90	373,9	369,8	5,906
17	115	416,9	336,1	5,810	17	105	395,4	348,3	5,846
18	140	443,3	309,7	5,724	18	130	423,8	319,9	5,761
19	165	472,2	280,8	5,631	19	155	453,2	290,5	5,665
20	190	492,7	260,3	5,555	20	180	477,2	266,5	5,579
21	215	510,5	242,5	5,484	21	205	493,6	250,1	5,515
Endwert:			9,0		22	230	511,5	232,2	5,441
					Endwert:			9,0	

Zur graphischen Veranschaulichung sind daraus einige Werte in die beigegebene Zeit-Druck-Kurve (Fig. 5) eingetragen. — Sie zeigt die auffällige Langsamkeit des Polymerisationsvorgangs. Es bedarf einiger Minuten, bis der erste Polymerisationsanflug sichtbar wird. Dann nimmt er aber deutlich zu, bis der Druck auf die wenigen Millimeter zurückgegangen ist, die der Tension des festen Polymeren entsprechen. Diese wurde von Auerbach und Barschall (12) für den ersten Tag ihrer Beobachtung zu 2—10 mm Hg gefunden, je nach

der dabei verwandten polymeren Modifikation, was mit unserer Beobachtung von 9 mm gut übereinstimmt, wenn man berücksichtigt, daß wahrscheinlich ein Gemisch der verschiedenen von Auerbach und Barschall isolierten polymeren Modifikationen vorliegt.

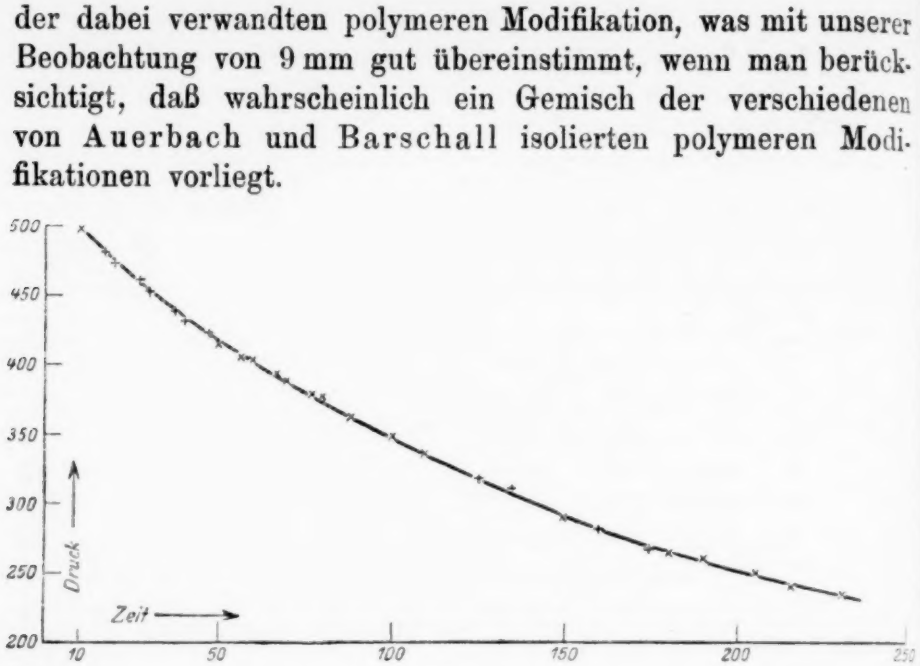


Fig. 5.

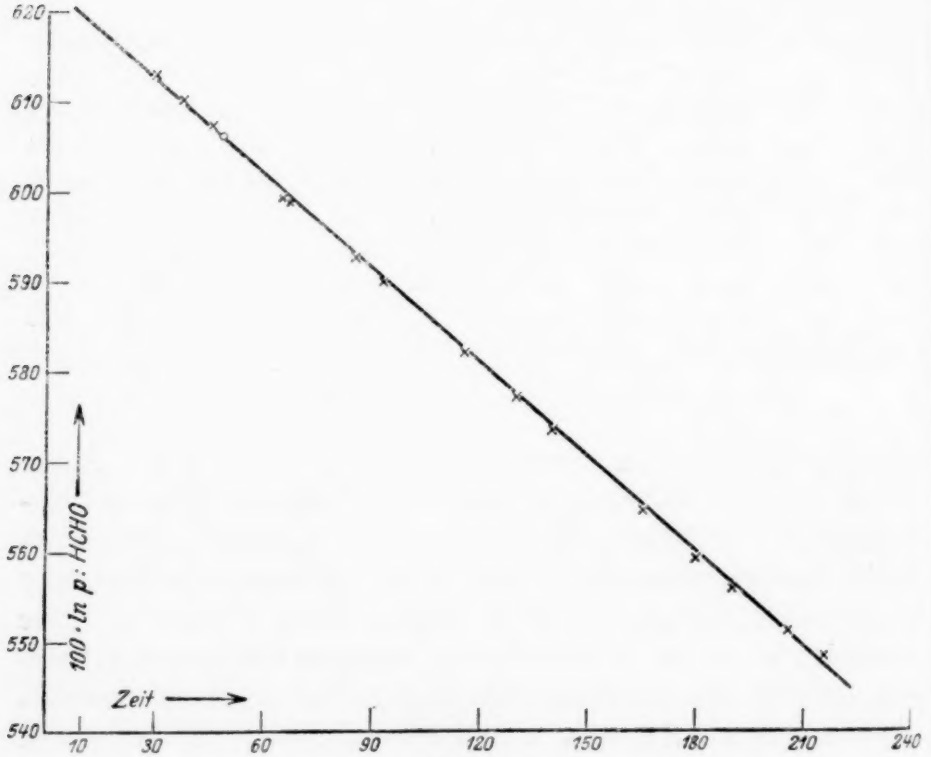


Fig. 6.

Die Kurve zeigt den Verlauf einer monomolekularen Reaktion: Proportionalität zwischen den Logarithmen der Konzentration oder hier des Drucks und der zugehörigen Zeit, wie die für Reaktionen erster Ordnung gültige Beziehung

$$\ln p = \ln p_0 - K(z - z_0)$$

fordert (Fig. 6).

p_0 Anfangsdruck,

z_0 Zeitpunkt, wo der Druck p_0 herrschte,

p und z Druck bzw. Zeit im Augenblick der Messung.

Die Voraussetzung zur Gültigkeit obiger Beziehung, praktisch vollständiger Ablauf der Reaktion in der einen Richtung, trifft hier, wie die angegebenen Enddrucke zeigen, zu.

Dieser experimentelle Befund kann nur auf flüchtigen Blick befremden, da natürlich eine Polymerisation nicht eine an einer Molekel vor sich gehende Reaktion sein kann. Aber man muß sich an die zahlreichen pseudomonomolekularen Reaktionen erinnern, bei denen Inhomogenitäten des Systems (Wand) für den meßbaren Vorgang maßgebend werden können. Sehr einfach kann dieser Befund durch die schon oft bewährte Annahme erklärt werden, daß für die Geschwindigkeit der Polymerisation die Geschwindigkeit der Diffusion zur bzw. in die Wand maßgebend ist (Nernst-Brunnersche Theorie der heterogenen Reaktionsgeschwindigkeit), und daß die ganze Reaktion in der Wasserhaut stattfindet, was mit der starken katalytischen Wirkung des Wassers in gutem Einklang steht.

VII. Dampfdichtebestimmungen

Mit dem gefundenen Verhalten wäre nur noch vereinbar, daß im Gas verschiedene Polymere miteinander in einem durch die Temperatur kaum verschiebbaren Gleichgewicht wären. So unwahrscheinlich dies erschien, so konnten doch nur absolute Dichtebestimmungen diese Frage endgültig entscheiden.

Das Gasentwicklungsgefäß wurde hierzu an eine Dumasbirne (300 ccm Inhalt) (Fig. 3 rechts) angeschlossen. Vorversuche ergaben beim Evakuieren mit der Quecksilberpumpe unter Eintauchen der Birne in ein höher temperiertes Flüssigkeitsbad genügende Volumenkonstanz. Die beiden Ansatzrohre waren in 10 cm Höhe über der Birne auf 1 cm Länge zu so dünnwandigen, 1,5 mm weiten Röhrchen ausgezogen, daß die Birne an diesen Stellen im geeigneten Zeitpunkt augenblicklich ohne Vorwärmung der Abschmelzstellen mit zwei bereit gehaltenen Gebläsen abgeschmolzen

werden konnte. Das noch freie zweite Ansatzrohr der Birne war mit einer als künstliche Atmosphäre dienenden Kugel von ungefähr 1 Liter Inhalt verbunden, an die ein Manometer anschloß. Der ganze zur Bestimmung benutzte Apparat bestand, von einem unmittelbar hinter dem Gasentwicklungsgefäß eingesetzten Hahn ab, der die Unterbindung des Gasstroms im Augenblick des Abschmelzens der Birne gestattete, ganz aus Glas, die Verbindungsstücke zwecks genügend schnellen Druckausgleichs aus besonders weitem Rohr.

Sie wurden außerdem zwischen Birne, Entwicklungsgefäß und künstlicher Atmosphäre, ebenso wie der eingesetzte Hahn, in der beschriebenen Weise auf Versuchstemperatur gehalten. Die Dumasbirne selbst saß bis unmittelbar unter die Abschmelzstellen im elektrisch heizbaren Paraffinölbad, so daß sie unmittelbar über der heißen Badflüssigkeit abgeschmolzen werden konnte. Die Birne selbst war vorher sorgfältig gereinigt, ausgedämpft und über der Flamme scharf getrocknet.

War sie auf Versuchstemperatur erwärmt, so ward der auf Dichtigkeit geprüfte Apparat mit der Quecksilberpumpe evakuiert, und die Zuleitung zur Pumpe an der vorgesehenen, dünnwandig ausgezogenen Stelle abgeschmolzen. Aus dem bereit gehaltenen Kondensat wird dann sofort Gas entwickelt und in die Birne eingelassen. Es durchstrich in kräftigem Strom die Birne, riß die letzten Fremdgasspuren aus ihr in die dahinter befindliche Kugel mit und füllte diese mit vielleicht noch durch etwas Fremdgas verunreinigtem, die Birne aber mit fast reinem Formaldehydgas bis zu einem bestimmten, am Manometer verfolgbaren Druck. Sobald er die gewünschte Höhe hat, wird der Hahn zwischen Gasentwicklungsgefäß und Birne geschlossen, und die Birne abgeschmolzen unter gleichzeitiger Druckablesung am Manometer.

Die Menge des zur Vergasung dienenden Kondensats wird bei seiner Darstellung unmittelbar vor dem Versuch möglichst so bemessen, daß es praktisch vollständig zur Erzielung des gewünschten Drucks in der Birne verbraucht wird, weil sonst leicht im Gasentwicklungsgefäß nach Schließung des Hahns zwischen ihm und der Birne die bei der Kleinheit seines Volumens entstehenden Überdrucke das Gefäß zertrümmern können.

Die Birne wird nun aus dem Paraffinölbad genommen, nach raschester Abkühlung durch Abspülen in zwei verschiedenen reinen Toluolbädern und Entfernen der Toluolreste mit reinem Äther sorgfältigst gereinigt und nach entsprechender Temperierung gewogen. Eine Leerwägung und eine Auswägung mit Wasser genügen dann zur Berechnung der Dichte. Zwischen die erste und die beiden letzten Wägungen der Birne ließ sich eine analytische Kontrollbestimmung ihres Inhalts einschieben und so die erhaltenen Ergebnisse erhärten. Die bei der Abkühlung eintretende Polymerisation des Gases in der Birne führte zu solchen Unterdrucken darin, daß genug Absorptionsflüssigkeit eingebracht werden konnte. Eine dritte Kontrolle für die Reinheit des Gases lag darin, daß die Absorptionsflüssigkeit die Birne bis auf eine kleine Blase von kaum 1 ccm Größe anfüllte. Es würde also, selbst wenn diese

Luftmenge bereits bei der Gasfüllung der Birne in ihm vorhanden gewesen wäre, seine Verunreinigung unter $^1/_2$ v. H. bleiben. Jedoch stammt dieser Gasrest zum größten Teil aus der Absorptionsflüssigkeit, die nach dem Aufbrechen der Birne unter der Flüssigkeit mit großer Gewalt durch die eng ausgezogene Abschmelzstelle in dünnem Strahl einströmte und dabei reichlich Gasblasen in den gasverdünnten Raum entsandte. Die geringe Berührungsfläche dieses Luftrestes, der sich schließlich in dem noch verschlossenen zweiten Ansatzrohr der Birne sammelte, mit der Absorptionsflüssigkeit verhinderte seine rasche Wiederauflösung darin. Jedoch selbst bei der abzuweisenden Annahme, daß ein merklicher Teil dieses Luftrestes schon bei der Füllung der Birne mit Formaldehyd ihm beigemischt gewesen wäre, könnte diese Verunreinigung, ja sogar eine mit bis zu 1% Luft, das Molekulargewicht des Formaldehyds nur innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen beeinflussen, da ja der Unterschied der Molekulargewichte von monomerem Formaldehyd und Luft unter 4 v. H. bleibt. Zur Sicherheit fand neben der gravimetrischen Dichtebestimmung auch noch die Titration des in der Absorptionsflüssigkeit gelösten Formaldehyds statt.

Zur Füllung der Birne mit Absorptionsflüssigkeit wurde das eine dünn ausgezogene Ansatzrohr der Birne in einem besonderen Gefäß mit einer reinen gläsernen Zange unter der Absorptionsflüssigkeit aufgebrochen. Die besondere Form des Gefäßes gestattete, die Birne mit der Absorptionsflüssigkeit öfter durchzuspülen und sie bei vorzeitigem Verbrauch durch neue zu ersetzen, ohne daß hierzu die zweite Abschmelzstelle aufgebrochen werden mußte.

Wasser war als Absorptionsflüssigkeit nicht geeignet, weil trotz raschen Arbeitens ein großer Teil des Formaldehyds durch Polymerisation wasserunlöslich geworden war. Seine Bestimmung mittels stärkerer Reagenzien war somit geboten. Dabei verdienten die titrimetrischen Methoden, wo der Aldehyd direkt in den zur Titration benutzten Normallösungen gelöst wird, den Vorzug. Hierzu mußten jedoch die bisher nur zur Bestimmung des Formaldehydgehalts von Formalinlösungen benutzten Methoden zunächst auf ihre Brauchbarkeit zur Bestimmung festen polymeren Formaldehyds untersucht werden. Die bereits früher bewährte KCN-Methode erschien auch hier als besonders geeignet, weil sie mit KCN-Konzentrationen arbeitete, die eine vollkommene Füllung der Birne mit der zur Titration verwendeten KCN-Lösung gestattete. Sie erwies sich auch bei ihrer Erprobung an eingewogenen Mengen festen Paraformaldehyds als sehr gut verwendbar, da es im Verlauf weniger Minuten zu seiner vollkommenen Lösung kam. Bei ihrer Anwendung zur Bestimmung des Formaldehydinhalts der Birne war jedoch keine vollkommene Lösung zu erzielen, weshalb die mit noch stärkeren Reagenzien arbeitende Wasserstoffsuperoxydmethode, die 2/1 n-NaOH benutzt, herangezogen wurde, zunächst allerdings in etwas modifizierter Form, die die Verwendung größerer Flüssigkeitsmengen gestatten sollte. Versuche einer Analysierung eingewogener Paraformaldehydmengen mit 2/10 n- und 1/2 n-NaOH nach dieser Methode führten auch nach eintägigem

Tabelle 7.

Analysierung von:	Paraformaldehyd-Präparat I				
Mittels der	KCN-Methode:		H_2O_2-Methode unter Verwendung von:		
	I	II	III n/10-NaOH	IV 1/2 n-NaOH	V 2/1 n-NaOH
1. Paraformaldehydeinwage in g	0,0214	0,0155	0,0284	0,0972	0,3359
2. Von H.CHO verbrauchte ccm KCN bzw. NaOH	6,76	4,89	4,57	4,97	5,307
3. Gefundene Menge Formaldehyd in g	0,0202	0,0146	0,0137	0,0795	0,3186
4. Berechneter H_2O-Gehalt des Paraformaldehyds	5,20 %	5,21 %	—	—	5,15 %

Ergebnis: KCN- wie H_2O_2-Methode in NaOH-Konzentration V ist anwendbar, nicht dagegen H_2O_2-Methode in NaOH-Konzentration III und IV.

Analysierung von:	Paraformaldehyd-Präparat II			
	I	II	I	II
			2/1 n-NaOH	
1. Paraformaldehydeinwage in g	0,1250	0,1003	0,2090	0,2897
2. Von H.CHO verbrauchte ccm KCN bzw. NaOH	39,33	31,51	3,30	4,57
3. Gefundene Menge Formaldehyd in g	0,1180	0,0945	0,1984	0,2743
4. Berechneter H_2O-Gehalt des Paraformaldehyds	5,57 %	5,78 %	5,07 %	5,32 %
Mittel	5,67 %		5,32 %	
Gesamtmittel	5,43 %			

Warten noch nicht zum Ziel, weshalb auf 2/1 n-NaOH zurückgegriffen werden mußte, die nach halbstündiger Oxydation brauchbare Werte lieferte; übrigens wurde diese, wenn man die Titration erst später ausführte, nicht beeinträchtigt, falls man nur den Zutritt von CO_2 vermied.

Der hierzu verwendete möglichst feingepulverte Paraformaldehyd war nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure unmittelbar vor seiner Analysierung zwecks möglichst weitgehender Trocknung einige Zeit im Vakuum gelinde erwärmt und vor Feuchtigkeit geschützt abgewogen worden. Tabelle 7 (S. 130) gibt die so erhaltenen Ergebnisse wieder.

Bei dieser Methode durfte nur wenig Absorptionsflüssigkeit zur Lösung des in der Birne vorhandenen Formaldehyds angewandt werden, da Verdünnung ihre auflösende Wirkung verringert. Zugleich als Oxydationsmittel zugegebenes H_2O_2 konnte diese noch verstärken. Trotzdem das Reagens hier längere Zeit und schließlich einen ganzen Tag zur Einwirkung gelangte, blieben dennoch einige polymere Anteile ungelöst.

Ihre vollkommene Unlöslichkeit in Alkohol und Äther machen ihre Identität mit dem von Auerbach (12) isolierten δ-Polyoxymethylen wahrscheinlich. Da diese unlöslichen Rückstände sowohl bei der Analysierung mit der KCN- wie der H_2O_2-Methode nur einen kleinen Bruchteil der vorhandenen Gesamtformaldehydmengen ausmachten, so konnte auf ihre Auflösung verzichtet, und ihre Bestimmung gravimetrisch vorgenommen werden. Es wurde also von ihnen abfiltriert und der Formaldehyd im Filtrat durch Rücktitration der nicht durch ihn verbrauchten Menge NaOH mit n/10-HCl bestimmt. Der unlösliche Polymerenrückstand wurde nach genügendem Auswaschen mit Wasser durch absoluten Alkohol und reinsten Äther von Wasser befreit und gleichzeitig getrocknet, schließlich im Trockenschrank bei 80° zur Gewichtskonstanz gebracht und sein Gewicht der titrierten HCHO-Menge zugezählt.

Die nach beiden Methoden erfolgte titrimetrische Bestimmung des in der Birne enthaltenen Formaldehyds führt zu folgenden Ergebnissen:

Versuch	I.	II.	III.	IV.
Mittels	NaOH	KCN	NaOH	NaOH
Verbrauchte ccm KCN bzw. NaOH	4,85	92,83	4,96	5,14
Entsprechende Menge HCHO in g . . .	0,2913	0,2785	0,2979	0,3097
Als δ-Polyoxymethylen gewogen in g . . .	0,0110	0,0331	0,0076	0,0081
Gefundene Menge HCHO in g	0,3023	0,3116	0,3055	0,3178

Zur Berechnung des Molekulargewichts nach der hier angewandten Methode sind nötig:

I. Wahres Leergewicht der Birne M_I.

II. Wahres Gewicht von Birne + Formaldehydgas M_{II} sowie dessen Zustandsgrößen.

III. Wahres Gewicht von Birne + darin enthaltenem H_2O M_{III} sowie dessen Temperatur.

Ausgeführt wurden:

1. Wägung der Birne bei Füllung mit Luft bekannter Bedingungen m_1.
2. Wägung der Birne + Formaldehydgasinhalt m_2.
3. Wägung der Birne + Wasserfüllung m_3.
   Wägung 1—3 in Luft.

Man hat dann für die Dampfdichte des Formaldehyds (DD.):

$$\text{DD.} = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_3 - M_1} \cdot \frac{s_{H_2O} - s_L}{s_L} + 1 \right) \left(1 - \beta(t - t')\right) \cdot \frac{p'}{p} \cdot \frac{T}{T'},$$

wobei

s_{H_2O} spez. Gewicht des zur Wägung benutzten Wassers,
s_L spez. Gewicht der Luft bei den Bedingungen der Wägung,
t Versuchstemperatur in Grad Cels.,
t' Temperatur, bei der die Wägung ausgeführt wird,
p Druck des Formaldehydgases,
p' Luftdruck bei Wägung, vermindert um $^3/_8$ des bei der Wägung herrschenden Wasserdampfpartialdrucks,
T Temperatur des HCHO-Gas bei Versuch in Grad abs.,
T' Temperatur bei Wägung in Grad abs.,
β kubischer Ausdehnungskoeffizient des Glases.

In Tabelle 8 sind die aus den rein gravimetrischen wie den titrimetrischen Bestimmungen erhaltenen Werte für Molekulargewicht und Dampfdichte des Formaldehydgases zusammengefaßt.

Tabelle 8

	I.	II.	III.	IV.
MG. (Molekulargew.) bei Versuchsbedingungen (titrimetrisch) . .	30,89	31,26	31,12	30,52
Zugehörige Dampfdichte $DD._{HCHO}$	1,066	1,078	1,074	1,053
MG. bei Versuchsbedingungen (gravimetr.)	30,54	31,08	31,05	30,93
Zugehörige Dampfdichte $DD._{HCHO}$	1,053	1,072	1,071	1,067

	titrimetrisch	gravimetrisch
Mittleres Molekulargewicht . . .	30,95	30,90
Mittlere Dampfdichte	1,067	1,065
Gesamtmittel	$MG._{HCHO}$ 30,92	$DD._{HCHO}$ 1,066
Hieraus spez. Gew. des Formaldehyds unter Normalbedingungen .	$s_{HCHO} = 0{,}001378$	
Während sich nach der Avogadroregel berechnet		0,001339
$MG._{HCHO}$ berechnet 30,02	$DD._{HCHO}$ berechnet 1,036	

Die gute Übereinstimmung der gravimetrischen Bestimmungen mit den zugehörigen titrimetrischen nach den beiden obigen Titrationsmethoden ist ebensosehr ein Beweis für die Reinheit des aus dem Kondensat entwickelten Gases, wie die innere Übereinstimmung der einzelnen Bestimmungen untereinander die Frage nach der einheitlichen Zusammensetzung des untersuchten Gases im Sinne der Monomerie entschieden hat. Zugleich ist damit auch die Druckunabhängigkeit der Molekulargröße des Gases in weiten Grenzen bewiesen. Bei Dampfdichtebestimmungen am Dampf von α-Polyoxymethylen findet nämlich Auerbach(12) bei 184° und Drucken zwischen 10 und 30 mm Hg in der Barometerleere einen Mittelwert von 31,7 für das Molekulargewicht des entsandten Dampfes, also nahezu vollständige Monomerie, für welche sich 30,0 berechnet. Eine Druckerhöhung um nahezu eine ganze Atmosphäre bei Temperaturerniedrigung um fast 100° hätte bei merklicher Abhängigkeit der Molekulargröße von Druck und Temperatur eine weitgehende Änderung des für die Molekulargröße erhaltenen Wertes ergeben müssen. Die Herren von Wartenberg und Lerner-Steinberg(13) fanden an dem von ihnen dargestellten Formaldehydgas Werte zwischen 25 und 26 sowie zwischen 43 und 45 je nach Versuchsanordnung.

VIII. Über die katalytische Beeinflussung der Reaktionen von gasförmigem, monomerem Formaldehyd

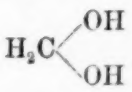
Das monomolekulare Formaldehydgas befindet sich bei Zimmertemperatur sicherlich nicht in einem bezogen auf Polymerisation stabilen Zustand, sondern lagert sich freiwillig in feste bzw. gasförmige Modifikationen um. Für die Darstellung und Haltbarkeit eines Stoffs oder homogenen Systems ist nun überhaupt gar nicht von großem Belang, ob sich das System in einem echten Gleichgewicht befindet oder nicht, wenn nur die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr klein ist. Deshalb messen wir der Untersuchung der katalytischen Beeinflußbarkeit des Formaldehydgases in theoretischer Hinsicht und für Zwecke der darstellenden und technischen Chemie Bedeutung bei, und stellen die dahin gehörigen Ergebnisse zusammen.

Die Polymerisationsbeschläge des Formaldehyds setzen sich mit besonderer Vorliebe an den Gefäßwänden ab und zwar nicht der Schwere gehorchend auf der unteren Seite, sondern fast gleichmäßig auf allen Seiten, was auf eine Mitwirkung der Wand und ihrer Wasserhaut schließen läßt. In dem durch Verdampfen des Paraformaldehyds gewonnenen monomeren Formaldehyd, der, wie schon erwähnt, stets etwas Wasser enthält, setzt beim Abkühlen sehr rasch Polymerisation ein. Wird dagegen der Dampf, wie es bei unseren Versuchen der Fall war, sehr energisch durch flüssige Luft entwässert und abgeschreckt, so gelangt die Polymerisation nicht bis zum Ende, und ein Anteil wird als monomerer Formaldehyd festgefroren. Gelingt es, ihn durch Ausschmelzen von den wasserhaltigen Polymeren und dem Wasser selbst zu trennen, so ist Kondensat und daraus entwickeltes Formaldehydgas erheblich haltbarer geworden. Durch mehrfache Wiederholung solcher und ähnlicher Trennungsmethoden (vgl. darstellenden Teil der Arbeit) gelingt es, sogar ein monomeres Formaldehydgas darzustellen von bei Zimmertemperatur staunenswerter Beständigkeit. Wir halten für möglich, daß durch weitere Reinigung des Formaldehyds ein Produkt gewonnen werden könnte, das auch bei gewöhnlicher Temperatur sich nicht mehr merklich polymerisiert.

Läßt man die Abgase durch ein Glasrohr streichen, von dem ein Teil vorerhitzt war, so polymerisiert sich das Gas an den vorerhitzten Teilen bedeutend weniger als an den anderen. Auch dies deutet auf eine energische Mitwirkung der Wasserhaut.

Wie Herr Staudinger(9) findet, sind auch die Polymerisationsprodukte, die bei Gegenwart von Wasser entstehen, andere als bei der gewöhnlichen Polymerisation. Auch beim Zerfall von Formaldehyd bei hoher Temperatur scheint es uns durchaus möglich, daß Fremdstoffe und in unserem Fall Wasserdampf eine sehr erhebliche Rolle spielen. Untersuchungen von Bone und Smith, Russ, Löb(14) zeigten einen Zerfall des Formaldehyds in CO und H_2 bei 150—1100°. Der benutzte Formaldehyd war oder wurde dabei wohl wasserhaltig, oder mindestens veröffentlichen die Untersucher nichts über die besondere Beseitigung des Wasserdampfes, wie es in der vorliegenden Arbeit geschehen ist.

Verwundern kann eine starke katalytische Wirkung des Wassers auf Formaldehyd nicht, da ja Hydrate von Formaldehyd wohl bekannt sind, und da vor allem die Polymerisation des Formaldehyds zu ringförmigen Produkten und vorübergehende Bildung eines Monohydrats von Formaldehyd:



sehr leicht im Rahmen sehr bewährter organisch-chemischer Vorstellungen erklärt werden kann. Wir wollen damit nicht behaupten, daß es nur Wasser allein sein könne, welches die Polymerisation begünstige, sondern vorläufig ist Wasser nur der einzige Stoff, dessen katalytische Wirkung wir im Laufe unserer Untersuchungen zu beobachten Gelegenheit hatten. Wir vermuten vielmehr, daß andere Stoffe, die sich ebenfalls an den Formaldehyd anlagern können, auch seine Reaktionen katalytisch zu beeinflussen vermögen.

Ergebnisse

1. Die in der Literatur angegebenen Darstellungsmethoden für Formaldehydgas wurden auf ihre Brauchbarkeit und Ausbeute geprüft. Eine Abänderung der Kékuléschen Methode der Verdampfung von Paraformaldehyd wurde am brauchbarsten gefunden.

2. Die Eigenschaften von Formaldehydgas hängen wesentlich von seiner Reinheit ab. Durch besondere Reinigungsverfahren konnte ein Gas dargestellt werden, das bei Temperaturen zwischen 80° und 120° keine merkliche und bei Zimmertemperatur auch nur geringfügige Polymerisation zeigte.

3. Bei Temperaturen zwischen 80° und 120° und Atmosphärendruck zeigt das Formaldehydgas keine größeren Abweichungen vom Gasgesetz, als seinem korrespondierenden Zustand nach zu erwarten sind. Dampfdichtebestimmungen entfernen sich von den aus dem Molekulargewicht des monomeren Formaldehydgases berechneten nicht um mehr, als nach den Gasabweichungen zulässig erscheint. Dem Gay-Lussac-Gesetz folgt der Formaldehyd in genügendem Maß. Auch Zeiterscheinungen, die auf Instabilität und nur langsame Um-

wandlungsgeschwindigkeit schließen lassen, konnten nicht beobachtet werden.

4. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Formaldehyds bei Zimmertemperatur wurde gemessen. Die Reaktion bot unter unseren Bedingungen das Bild einer pseudomonomolekularen Wandreaktion.

5. Die Geschwindigkeit der Polymerisation des monomeren Formaldehydgases wird durch geringe Mengen Wasser außerordentlich beschleunigt. Besonders wirksam scheinen Wasserhäute auf Glasoberflächen zu sein. Sehr trockener Formaldehyd polymerisiert sich sehr langsam.

Literaturverzeichnis

1) Ann. Chem. **145**, 357 (1868).
2) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **22**, 584 (1905); **30**, 195 (1909).
3) Wied. Ann. **14**, 34 (1881).
4) Journ. Amer. Chem. Soc. **28**, II, 1234 (1906).
5) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **47**. 116 (1914).
6) Ber. **25**, 2435 (1892).
7) Ber. **34**, 635 (1901).
8) Compt. rend. **119**, 607 (1894); **122**, 201 (1896).
9) Helv. Chim. Acta **8**, I, 41 (1925).
10) Z. f. analyt. Chem. **36**, 18 (1897).
11) Ber. **31**, 2979 (1898); **32**, 2141 (1899); Z. f. analyt. Chem. **44**, 13 (1905).
12) Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt **27**, 183 (1908).
13) Z. f. angew. Chem. **38**, 591 (1925).
14) Journ. Chem. Soc. **87**, 910 (1905); Z. f. Elektrochem. **11**, 751 (1905); **12**, 412 (1906).
Orloff, Formaldehyd 1909.

Mitteilungen aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden

Über die phenolischen Bestandteile eines Generatorteers aus böhmischer Braunkohle

Von

Wilhelm Steinkopf und **Theodor Höpner**

(Eingegangen am 13. April 1926)

Der untersuchte Teer war vom „Verein für chemische und metallurgische Produktion“ in Aussig zur Verfügung gestellt[1]) und nach dessen Angaben im Drehrostgenerator unterhalb 600° aus einer böhmischen Braunkohle von etwa 3000 Kal. Heizwert entstanden. Entstehungstemperatur und das Fehlen von Naphthalin gestatten, ihn als Urteer anzusprechen. Zur Charakterisierung des Teers mögen folgende Angaben dienen:

Dunkelbraune, halbfeste Masse vom spez. Gew. $d_4^{18} = 1{,}087$. Wassergehalt, bestimmt nach Marcusson, im Durchschnitt 13,85 %.

Normaldestillation nach Ubbelohde:

Siedebeginn bei 95°

1.	95—150°	1,2 ccm	5.	275—300°	13,2 ccm
2.	200—225	1,6 ccm	6.	300—325	12,4 ccm
3.	225—250	7,8 ccm	7.	325—345	14,4 ccm
4.	250—275	11,6 ccm	8.	Rest	37,8 ccm

Eine größere Teermenge wurde im Vakuum in drei Fraktionen zerlegt:

1.	100—140°	(15 mm);	19,5 %;	$d_4^{21} = 1{,}026$
2.	140—200	(17 mm);	23,6 „ ;	„ = 1,035
3.	bis 280	(3 mm);	21,4 „ ;	„ = 1,047
4.	Pech		35,1 „ ;	„ = 1,230

Der Aschegehalt des Pechs betrug im Mittel 3,88 %.

---

[1]) Dem Verein für chemische und metallurgische Produktion danken wir für diese Überlassung bestens.

In den Fraktionen wurden Neutralöle, Phenole, Carbonsäuren und Basen bestimmt. Dabei ergab sich folgendes:

	Fraktion 1	Fraktion 2	Fraktion 3
Basen	1 %	1 %	1 %
Säuren	1 „	1 „	1 „
Phenole	62 „	57 „	34 „
Neutralöl	36 „	41 „	64 „

Die Bestimmung der ungesättigten Anteile in den Neutralölen wurde mit Schwefelsäure durchgeführt.[1]) Die aromatischen Anteile wurden nach Nastjukoff in der von Marcusson[2]) beschriebenen Form und die Olefine nach dem Quecksilberacetatverfahren von Tausz[3]) bestimmt. Dabei bereitete die Formolitprobe insofern Schwierigkeiten, als meist schmierige Produkte erhalten wurden, die sehr schwer auszuwaschen und noch schwieriger zu extrahieren waren. Die Hülsen mit dem Extraktionsgut mußten erst getrocknet werden. Daher ist die Übereinstimmung der Resultate nicht sehr befriedigend. Es ergaben sich folgende Mittelwerte:

Fraktionen	Gesättigte Bestandteile	Ungesättigte Bestandteile	Aromatische Bestandteile	Olefine
1	36 %	64 %	52,3 %	11,05 %
2	40 „	60 „	52,6 „	10,4 „
3	39 „	61 „	57,9 „	9,2 „

Die gesättigten Anteile enthielten nach der Analyse noch etwa 1 % Sauerstoff, von dem sie durch kalte Nitrierung, Reinigung mit Methylalkohol und Destillation über Natrium befreit wurden. Fraktion 3 wurde außerdem noch zweimal aus Äther–Alkohol umkrystallisiert. Die dann erhaltenen Analysenresultate zeigen im Verein mit den Dichten, daß die

[1]) Mit Dimethylsulfat, Chem.-Ztg. **30**, 266 (1906), wurde in der 2. Fraktion befriedigende Übereinstimmung erzielt; in der 1. und 3. Fraktion traten größere Unterschiede auf. Die Bestimmung mit schwefliger Säure nach Edeleanu hat Arnold, Z. f. angew. Chem. **36**, 266 (1923); Ber. **57**, 422 (1924), bei Generatorteer vergeblich versucht, die mit Essigsäureanhydrid nach Tausz, Petr. **14**, 961 (1919), ergab bei wiederholtem Ausschütteln keine scharfe Grenze in der Löslichkeit, die nach Ruhemann, Ber. **54**, 2566 (1921); Z. f. angew. Chem. **36**, 153 (1923), zeitigte ebenfalls unklare Resultate.

[2]) Chem.-Ztg. **47**, 251 (1923).

[3]) Chem.-Ztg. **42**, 350 (1918); Petr. **13**, 649 (1918).

gesättigten Anteile der ersten Fraktion im wesentlichen aus einem Gemisch von einfachen und kondensierten Naphthenen bestehen, daß in der zweiten Fraktion die Verhältnisse ähnlich liegen, und daß in der dritten Fraktion erhebliche Mengen von Paraffinen enthalten sind.

Die Menge des gewinnbaren Paraffins betrug rund 2 %. Der Schwefelgehalt beträgt im Rohöl 1 %, in den Fraktionen 0,5 %.

Die aromatischen Bestandteile der Urteere sind durch die Arbeiten von Weißgerber[1]) und Schütz[2]) bereits weitgehend untersucht worden. Dagegen verdient ihr Phenolgehalt um so mehr Interesse, als die Phenole nach Franz Fischer[3]) und seinen Mitarbeitern gerade aus der eigentlichen Restkohle und nicht aus dem Bitumen entstehen. Ihrer Untersuchung sind wir daher besonders nachgegangen. Trennung und Identifizierung derselben kann, wie frühere Arbeiten lehren, abgesehen von wenigen Ausnahmen, nur in Form von Derivaten geschehen, und als solche haben sich bisher besonders die Arylglykolsäuren und die Phenylurethane als brauchbar erwiesen. Da es sich bei dem im Teer vorhandenen komplizierten Gemisch von Phenolen weitgehend um Isomere handelt, sind Analysen der Derivate allein nutzlos. Der einzig sichere Identitätsbeweis ist neben der Analyse der Mischschmelzpunkt mit ihrer Konstitution nach bekannten Derivaten, und da von den für uns in Betracht kommenden — wir haben uns auf die Untersuchung der Phenol-, Kresol- und Xylenolfraktionen beschränkt — nur ein Teil dargestellt war, haben wir zunächst die noch fehlenden, und zwar die Phenylurethane des 1,2,4-, 1,2,3- und 1,3,2-Xylenols und des m- und p-Äthylphenols sowie die Arylglykolsäuren des 1,2,3- und 1,3,2-Xylenols, des o-, m- und p-Äthylphenols, ferner des Mesitols und Pseudocumenols synthetisiert. Für das Phenylurethan des 1,3,4-Xylenols, dessen Schmelzpunkt von Stoermer und Boes[4]) zu 102° angegeben ist, haben wir zwar ein Rohprodukt dieses Schmelzpunktes erhalten; beim

[1]) Brennstoffchemie **4**, 81 (1923); **5**, 208 (1924); Ber. **57**, 1008 (1924).
[2]) Ber. **56**, 869, 1091 (1923).
[3]) Brennstoffchemie **3**, 65, 321 (1922); vgl. Graefe, ebenda **3**, 56 (1922).
[4]) Ber. **33**, 3020 (1900).

Umkrystallisieren erhöhte sich derselbe aber auf 112°. Die Reinheit unseres Präparates wurde durch die Analyse bewiesen.

Die Darstellung der Phenylurethane geschah nach der Methode von Wehuizen[1]) unter Benutzung der von Fromm und Eckard[2]) gegebenen Vorschrift. Die Ausbeuten waren sehr gut, die Rohprodukte meist schon rein. Nur bei den sehr schwach sauren Phenolen Mesitol und 1,3,2-Xylenol war die angegebene Reaktionsdauer von $^1/_2$ Stunde ungenügend. Die Ausbeuten wurden erst bei der doppelten Zeit reichlich. Besser als Petroleum (Wehuizen) und verdünnter Alkohol (Fromm und Eckard) bewährten sich Mischungen von Benzol und Benzin und besonders Tetrachlorkohlenstoff als Krystallisationsmittel.

Die Arylglykolsäuren wurden zunächst nach Gluud und Breuer[3]) durch Kochen der Phenole mit in 25 prozent. Natronlauge gelöster Chloressigsäure dargestellt. Aus deren Angabe ist schon zu ersehen, daß das Verfahren um so schlechtere Ausbeuten liefert, je schwächer sauer das betreffende Phenol ist. Dementsprechend konnten wir bei den Xylenolen auch bei doppelter Reaktionsdauer keine befriedigenden Ausbeuten erhalten. Zudem setzte sich beim 1,4,5-Xylenol, das wie alle schwach saueren Phenole aus alkalischer Lösung mit Wasserdampf flüchtig ist, stets ein Teil im Rückflußkühler fest und mußte mit einem Glasstab heruntergestoßen werden, sollte es sich nicht der Reaktion entziehen. Systematische Versuche am Thymol, das nach F. Fischer und Gluud[4]) 31% Ausbeute liefert, zeigten, daß Erhitzen unter Druck nur geringe Verbesserung, Arbeiten nach Saarbach[5]) Erhöhung der Ausbeute auf fast 50% ergab. Schaltet man aber Wasser ganz aus und verreibt Thymol und Chloressigsäure mit etwa der doppelten äquivalenten Menge gepulverten Ätznatrons, so tritt sehr bald stürmische Reaktion ein. Die Ausbeute an Arylglykolsäure beträgt dann beim Thymol 75%, beim Pseudocumenol fast 100% der Theorie. Beim Mesitol konnte aus

[1]) Rec. trav. chim. **37**, 276 (1918).
[2]) Ber. **56**, 948 (1923).
[3]) Ges. Abh. z. K. d. Kohle **2**, 250 (1917).
[4]) Ges. Abh. z. K. d. Kohle **3**, 81 (1918).
[5]) Dies. Journ. [2] **21**, 159 (1880).

weniger als 0,1 g Substanz noch eine hinreichende Menge Mesitoxyessigsäure erhalten werden. Bei stärker sauren Phenolen, bei denen sich die Methode von Gluud und Breuer ausgezeichnet bewährt, ist die Reaktion, weil zu heftig, weniger zu empfehlen, so daß sich beide Methoden aufs beste ergänzen. Der Vorteil unserer Modifizierung liegt auch darin, daß die Reaktion, die dort mehrere Stunden benötigt, hier in Bruchteilen einer Minute vollendet ist.

Nachdem jetzt alle Phenylurethane und Arylglykolsäuren des Phenols, der Kresol- und Xylenolreihe vorliegen, seien ihre Schmelzpunkte hier nach der Literatur und nach unseren Versuchen zusammengestellt:

I. Phenylurethane

Ausgangsmaterial	Schmelzp.	Ausgangsmaterial	Schmelzp.
1. Phenol	124°	10. 1,4,5-Xylenol	162°
2. o-Kresol	144,5	11. o-Äthylphenol	141
3. m-Kresol	124,5	12. m-Äthylphenol	138,8
4. p-Kresol	114	13. p-Äthylphenol	120
5. 1,2,3-Xylenol	176	14. Mesitol	142
6. 1,2,4-Xylenol	120	15. Pseudocumenol	111
7. 1,3,2-Xylenol	133	16. Thymol	108
8. 1,3,4-Xylenol	112	17. Carvacrol	135
9. 1,3,5-Xylenol	151		

II. Arylglykolsäuren

1. Phenol	98— 99°	10. 1,4,5-Xylenol	118°
2. o-Kresol	151—152	11. o-Äthylphenol	140—141
3. m-Kresol	102—103	12. m-Äthylphenol	75— 75,5
4. p-Kresol	135—136	13. p-Äthylphenol	96— 97
5. 1,2,3-Xylenol	187	14. Mesitol	131,5
6. 1,2,4-Xylenol	162,5	15. Pseudocumenol	132
7. 1,3,2-Xylenol	139,5	16. Thymol	148
8. 1,3,4-Xylenol	141,6	17. Carvacrol	149
9. 1,3,5-Xylenol	85—86		

Wie wesentlich die Kenntnis der reinen Phenolderivate ist, zeigt eine Arbeit von Fromm und Eckard[1]), in der diese

[1]) Ber. **56**, 948 (1923).

die Phenole aus zwei technischen Urteeren scharf fraktioniert und dann durch die Gewinnung von Phenylurethanen, die sie durch Schmelzpunkt und Analyse charakterisierten, zu isolieren versucht haben. Eigenartig berührt dabei die übrigens ganz überflüssige Vorschrift, die Phenole vor der Reaktion mit Phenylisocyanat 2 Tage im Vakuum über Phosphorpentoxyd bei der Temperatur des siedenden Eisessigs zu trocknen, weil bei genauer Befolgung derselben die niederen Homologen der Phenole restlos abdestillieren müßten. Die von ihnen erhaltenen Phenylurethane hatten folgende Zusammensetzung und Schmelzpunkte:

$C_{14}H_{13}O_2N$ Schmp. 123°
$C_{15}H_{15}O_2N$ „ 114°, 115°, 117°, 118°, 119°, 125°
$C_{16}H_{17}O_2N$ „ 127°

Das erste Phenylurethan ist von den Verfassern als das des m-Kresols angesprochen worden (Schmp. 124,5°), ohne daß diese Angabe durch den Mischschmelzpunkt bewiesen worden wäre. Die anderen konnten sie nicht identifizieren. Aus obiger Tabelle ist ersichtlich, daß reine Phenylurethane der Formel $C_{15}H_{15}O_2N$, also der Xylenolreihe, in keinem Falle vorlagen; möglich wäre die Anwesenheit des 1,2,4-Xylenols, bewiesen ist aber auch diese nicht. Auf Grund unserer Versuchsergebnisse können wir sagen, daß die von Fromm und Eckard isolierten Körper mindestens zum größten Teile Gemische gewesen sind. Wir haben, ausgehend von der 10- bis 20-fachen Substanzmenge, nach etwa 20 Krystallisationen aus verschiedenen Lösungsmitteln reine Substanzen höchstens in Mengen von 0,5 g, zuweilen nur von wenigen mg, gewinnen können. Dabei erhielten wir häufig Gemische, die namentlich aus verdünntem Alkohol, den Fromm und Eckard benutzt haben, in wundervollen Nadeln krystallisierten von scharfen, konstanten, gerade in den Temperaturintervallen der von Fromm und Eckard beschriebenen Körpern liegenden Schmelzpunkten, die sich erst beim Wechsel des Lösungsmittels änderten. Auch für die von Gluud und Breuer[1]) aus den höheren Fraktionen von Steinkohlenurteer in Form ihrer Arylglykolsäuren isolierten, aber

[1]) Ges. Abh. z. K. d. Kohlen 2, 250 (1917).

nicht identifizierten Phenole muß daher die Einheitlichkeit füglich bezweifelt werden.

Durch unsere Untersuchungen erklären sich auch zwanglos die Angaben von Weindel[1]), wonach die Urteere zwei grundsätzlich verschiedene Phenolarten besitzen sollen, die er als e-Phenole und ne-Phenole bezeichnet. Erstere lassen sich der alkalischen Lösung durch Wasserdampf und Äther entziehen; bei Wiederholung des Verfahrens gibt jeder Anteil scheinbar wieder in bestimmter Menge Bestandteile der anderen Gruppe ab, eine Erscheinung, die Weindel durch eine rasche Umlagerung erklären will. Die e-Phenole haben höhere Siedepunkte und höheres Molekulargewicht; beim Ansäuern der Alkalisalze fallen sie zuerst aus. Mit Chloressigsäure lassen sie sich nach dem Verfahren von Gluud und Breuer nur unvollkommen kondensieren. Da Weindel Versuche mit reinen Substanzen nicht angestellt hat, ist er der Erklärung der Erscheinung ziemlich fern geblieben.

Wir beobachteten schon vor Erscheinen der Weindelschen Arbeit, daß Mesitol und 1,3,2-Xylenol aus alkalischer Lösung flüchtig sind; für Thymol und Carvacrol hat schon Klages[2]) die Extrahierbarkeit mit Äther aus alkalischer Lösung angegeben. Am Pseudocumenol, das sich ebenso verhält, sind wir der Erscheinung nachgegangen und haben gefunden, daß es aus einer Lösung in der äquivalenten Menge Natronlauge zuerst reichlich mit Wasserdampf übergeht; nachdem etwa die Hälfte überdestilliert war, hörte der Übergang praktisch auf. Der ganze Vorgang beruht also auf einem Hydrolysengleichgewicht; das Pseudocumenol geht nur so lange über, bis nach dem Massenwirkungsgesetz die zurückbleibende Natronlauge die Hydrolyse des Natriumsalzes praktisch aufgehoben hat. Eine scharfe Trennung mehrerer Phenole ist also auf diesem Wege nie zu erreichen, höchstens eine Anreicherung. Die Weindelschen e-Phenole sind offenbar in o-Stellung substituierte Homologe von sehr schwach saurem Charakter, wodurch alle oben angegebenen Erscheinungen bestens erklärt werden.

Gluud und Breuer[3]) haben die drei Kresole aus Stein-

[1]) Brennstoffchemie 6, 217 (1925).
[2]) Ber. 32, 1517 (1899).
[3]) A. a. O.

kohlenurteer in Form ihrer Arylglykolsäuren isolieren können, und Schütz[1]) hat das m-Xylenol als Natriumsalz, Tribromverbindung und Arylglykolsäure nachgewiesen, während Weindel[2]) das β-Naphthol in Substanz auskrystallisien konnte. Avenarius[3]) untersuchte Urteerphenole mit Hilfe der Carbaminsäure- und Allophansäureester und identifizierte das 1,4,5-Xylenol, und Pictet[4]) wies im Vakuumteer 1,3,4-Xylenol als Tribromverbindung nach. Vorwegnehmend sei bemerkt, daß außer dem 1,2,4-, 1,3,4- und 1,4,5-Xylenol alle diese Phenole von uns ebenfalls gefunden wurden, außerdem noch 1,2,3-Xylenol und p-Äthylphenol. Außerdem wurde die Anwesenheit von Phenolen mit längeren Seitenketten sehr wahrscheinlich gemacht.

Aus dem Teer wurden die Phenole durch Ausschütteln mit Natronlauge, Ausfällen mit Salzsäure, Aufnehmen in Benzol und Destillieren aus einer zur Vermeidung von Überhitzung elektrisch geheizten eisernen Blase im Vakuum gewonnen, wobei trotzdem etwa die Hälfte als nicht destillierbar zurückblieb. Das in drei Fraktionen aufgefangene Destillat wurde wieder in Natronlauge gelöst, mit Benzol vom Neutralöl befreit und mit Kohlendioxyd gefällt. Trotzdem bei einer zweiten Destillation noch vorsichtiger jede Überhitzung vermieden wurde, blieb wieder mehr als $^1/_3$ als zersetzte, nicht destillierbare Masse zurück. Das zeigt — und das ist vielleicht bisher noch nicht genügend beobachtet worden — welch großen Einfluß die Erhitzungsdauer auf die Zusammensetzung eines Teers ausübt. Die Fraktionen wurden dann noch mehrmals im Vakuum mit Kolonne zum Teil unter Atmosphärendruck rektifiziert.

Die 1. Fraktion siedete nach dem Trocknen fast restlos bei 179—181°. Der Erstarrungspunkt lag bei 31°; das entspricht nach Raschig[5]) einem Phenolgehalt von etwa 84%. Die Ausbeute an Benzoesäureester, bezogen auf diejenige aus

---

[1]) Ber. **56**, 1091, 1967 (1923).

[2]) Brennstoffchemie **3**, 245 (1922).

[3]) Z. f. angew. Chem. **36**, 165 (1923).

[4]) Ann. chim. phys. [9] **10**, 249, 286 (1918); Chem. Zentralbl. 1919, III, 220.

[5]) Z. f. angew. Chem. **30**, 76 (1917).

reinem Phenol = 100, ergab 80—90%, für die 2. Fraktion reichlich 40%. Bezogen auf die gesamten Urteerphenole sind das etwa 3%.

Die 6 ersten Fraktionen wurden nach Gluud und Breuer in die Arylglykolsäuren übergeführt. Dabei schied sich die hier im Gegensatz zu dem von jenen bearbeiteten Urteer reichlich vorhandene Phenoxyessigsäure als schwer lösliches Natriumsalz aus. Die Isolierung der o- und p-Kresoxyessigsäure gelang leicht, die m-Säure wurde nicht ganz rein erhalten, doch konnte das m-Kresol leicht nach Raschig[1]) als Trinitroverbindung nachgewiesen werden. p-Kresol wurde außerdem nach Schütz[2]) als Dinitroverbindung isoliert. Alle Substanzen wurden durch Mischschmelzpunkt mit synthetisch dargestellten Körpern identifiziert. Die ungefähren Mengenverhältnisse, die als Mindestgehalte aufzufassen sind, sind folgende:

Fraktion	Phenol	Orthokresol	Metakresol	Parakresol
180—185°	80 %	3,2 %	—	—
185—190	42 „	13,6 „	—	—
190—195	—	18,1 „	8,0 %	—
195—200	—	7,1 „	23,6 „	12,1 %
200—201	—	—	26,4 „	34,5 „
201—205	—	—	10,0 „	20,0 „
Gesamtgehalt in der Summe der Fraktionen	3 %	1 %	4,2 %	5,3 %

Aus Fraktion 205—210° wurden noch geringe Mengen p-Kresoxyessigsäure und sehr wenig p-Äthylphenoxyessigsäure erhalten.

In den Fraktionen 215—220° und 220—225° wurde 1,3,5-Xylenol als Natriumsalz und als Tribromverbindung in Mengen von je etwa 5% nachgewiesen. Die Abscheidung geschah hauptsächlich, um die Isolierung weiterer Substanzen zu erleichtern. Die von Fromm und Eckard so warm empfohlene Isolierung der Phenole in Form ihrer Phenylurethane hat bei

[1]) Z. f. angew. Chem. **13**, 759 (1900).
[2]) Ber. **56**, 1967 (1923).

uns nur mäßige Erfolge gezeitigt, weil dabei, wie gesagt, oft untrennbare Gemische entstanden. So erhielten wir aus der Fraktion 215—220° u. a. ein bei 73° konstant schmelzendes, in schönen Nadelbüscheln krystallisierendes Produkt, der Analyse nach ein Phenylurethan eines Xylenols oder Äthylphenols, das aber ein Gemisch gewesen sein muß, da sein Schmelzpunkt etwa 40° tiefer lag als der des am niedrigsten schmelzenden bekannten Phenylurethans gleicher Zusammensetzung. Dagegen ließ sich in allen Fraktionen das 1,3,5-Xylenol als Phenylurethan nachweisen. Nachdem dieses als Natriumsalz entfernt war, wurde nach zahlreichen Krystallisationen aus den Fraktionen 210—215° und 215—220° das Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols in einer eben zum Mischschmelzpunkt hinreichenden Menge erhalten. Daß dieser Körper vorlag, ließ sich noch auf anderem Wege beweisen.

Aus dem Rest der Fraktion 215—220° ließ sich über das Bariumsalz die reine p-Äthylphenoxyessigsäure gewinnen. Die Mengen daran dürften wohl 10% der Fraktion betragen haben. Und über das Silbersalz wurde aus der gleichen Fraktion die 1,2,3-Xylenoxyessigsäure isoliert.

Bei dem Versuch, die Xylenolfraktionen nach Schütz mit Dimethylsulfat zu veräthern und dann zu oxydieren, ließen sich keine reinen Produkte, sondern nur niedere Fettsäuren erhalten, die durch die Kakodylreaktion nachgewiesen wurden. Das deutet auf das Vorliegen längerer Seitenketten und führte zu Versuchen, deren Anwesenheit mit Hilfe der von Engelhardt und Latschinoff[1]) angegebenen Reaktion festzustellen, nach der Phenole durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid in ihre Phosphorsäureester übergeführt werden, die bei weiterem Erhitzen die Seitenketten in Form ungesättigter Kohlenwasserstoffe abspalten. Die Ausbeuten waren dabei allerdings sehr gering. Aus den Fraktionen 125—140° (14 mm) konnte ein Gemisch von Bromiden erhalten werden, das von 132—142° siedete und nach der Brombestimmung aus $^1/_5$ Äthylenbromid und $^4/_5$ Propylenbromid bestand.

Die aus den Fraktionen 150—160° (14 mm) abgeschiedenen Krystalle wurden als β-Naphthol erkannt.

---

[1]) Z. 1869, 621.

Herrn Dr. M. Boëtius sind wir für die Ausführung der Mikroanalysen zu Dank verpflichtet.

Die Versuche

Vakuumdestillation des Teers

Angewandt: 513 g.

Fraktion	Sdp.	Druck	Menge in g	Menge in %	d_4^{18}	Charakter
1.	100—140°	15 mm	100	19,5	1,026	hellgelbes, sich bald dunkelfärbendes Öl
2.	140—200	17 mm	121	23,6	1,035	dunkler, scheidet Krystalle aus
3.	bis 280	3–15 mm	110	21,4	1,047	erst salbenartig, dann dünnflüssig
Pech			180	35,1	1,230	schwarz, hart, spröde
Verlust			2	0,4		

Bestimmung der basischen, sauren und neutralen Anteile

Je 10 ccm der Fraktionen wurden mit 10 prozent. Schwefelsäure, dann Sodalösung und schließlich Natronlauge durchgeschüttelt. Die Methode kann nur zur Orientierung, nicht zur quantitativen Bestimmung dienen, da bei der Extraktion der Basen und Carbonsäuren Schaumbildung das Ablesen erschwert, und da die Phenole sich in Wasser und die Neutralöle sich in der Phenolatlauge lösen. Die 3. Fraktion mußte verdünnt werden. Die Ergebnisse sind aus dem theoretischen Teil ersichtlich.

Schwefelbestimmungen

1. Rohteer: 0,1980 g gaben 0,0144 g $BaSO_4$
2. 1. Fraktion: 0,2220 g „ 0,0071 g „
3. 2. „ 0,1893 g „ 0,0070 g „
4. 3. „ 0,2333 g „ 0,0079 g „
5. Pech: 0,1865 g „ 0,0094 g „

S Gef.: 1. 1,00; 2. 0,44; 3. 0,51; 4. 0,47; 5. 0,69

Untersuchung der gesättigten Anteile

Das gesamte aus den Fraktionen gewonnene Neutralöl wurde nach Fraktionen getrennt, mit Schwefelsäure und Dimethylsulfat gereinigt und im Vakuum destilliert. Dabei ging unter Verschiebung der Siedepunkte Fraktion 1 von 120—170°

(15 mm), Fraktion 2 von 150—200° (15 mm), Fraktion 3 von 170—230° (3 mm) über. Da die Fraktionen nach den Analysen noch einen geringen Gehalt an Sauerstoff aufwiesen, wurden sie wiederholt mit kalter Nitriersäure behandelt, mit Methylalkohol gereinigt und über Natrium im Vakuum destilliert. Letzteres bereitete wegen starken Stoßens große Schwierigkeiten und gelang erst, als das Destillieren unter Schütteln auf der von Steinkopf und Winternitz[1]) angegebenen Schüttelmaschine vorgenommen wurde. Die 3. Fraktion wurde außerdem noch zweimal aus Äther–Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete dann eine feste, farblose Masse.

Fraktion 1. 0,0461 g gaben 0,1458 g CO_2 und 0,0577 g H_2O.
0,0519 g „ 0,1642 g CO_2 „ 0,0641 g H_2O.

Gef.: 86,26; 86,26 C
13,91; 13,73 H

Fraktion 2. 0,0611 g gaben 0,1927 g CO_2 und 0,0743 g H_2O.
0,0592 g „ 0,1865 g CO_2 „ 0,0719 g H_2O.

Gef.: 86,02; 85,92 C
13,52; 13,50 H

Fraktion 3. 0,0541 g gaben 0,1688 g CO_2 und 0,0692 g H_2O.
0,0503 g „ 0,1563 g CO_2 „ 0,0650 g H_2O.

Gef.: 85,09; 84,75 C
14,21; 14,35 H

Zum Vergleich seien die C- und H-Werte der entsprechenden Paraffine und Naphthene angegeben:

	$C_{14}H_{30}$	$C_{17}H_{36}$	$C_{27}H_{56}$	C_6H_{12}	$C_{10}H_{18}$	$C_{14}H_{24}$
C	84,85	85,00	85,25	85,71	86,95	87,50
H	15,15	15,00	14,74	14,29	13,04	12,50

d_4^{18} = Fraktion 1 0,825; Fraktion 2 0,871; Fraktion 3 0,895

Extraktion und Destillation der Phenole

40 kg Teer wurden mit 50 Liter Benzol verdünnt und mit einer Lösung von 4 kg Ätznatron in 40 Liter Wasser in Säureballons durchgeschüttelt. Nach mehreren Tagen wurde die untere Schicht durch einen Heber abgezogen und die obere mit einer Lösung von 2 kg Ätznatron in 40 Liter Wasser nachbehandelt. Eine emulsionsartige Zwischenschicht wurde noch

[1]) Chem.-Ztg. 37, 40 (1913).

zweimal mit Benzol und Wasser ausgezogen und dann verworfen. Die Phenolatlauge wurde filtriert, mit Benzol extrahiert und mit 18 kg konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die Phenole wurden in 5 Liter Benzol aufgenommen, wobei sich etwa die Hälfte als Benzolunlösliches am Boden absetzte. Das Benzol wurde mit der Hauptmenge Wasser in einer eisernen, mit Dampfmantel versehenen Blase abgetrieben. Es resultierten so 6,18 kg benzollösliche und 6,35 kg benzolunlösliche Phenole.

Zur Destillation diente ein geschweißtes Eisengefäß aus 2 mm starkem Schwarzblech von 30 cm Höhe und Durchmesser und einem 15 cm hohen konischen Aufsatz nebst 1-Kugelrohr. Die Heizung erfolgte zur Vermeidung von Überhitzung elektrisch am Boden und an den Gefäßwandungen. Die Vakuumdestillation verlief so in Kohlendioxydatmosphäre trotz des im Anfang noch vorhandenen Wassers recht glatt. Es wurde in 3 Fraktionen getrennt:

1.	100—175°	(25 mm)	1,8 kg	} 4,35 kg
2.	bis 206	(25—50 mm)	1,57 kg	
3.	bis 240	(40 mm)	0,98 kg	

Der Rest bildete eine feste, stark verkohlte Masse.

Alle Fraktionen wurden wieder in Natronlauge gelöst, mit Benzol durchgeschüttelt und mit Kohlendioxyd gefällt. Jede der 3 Fraktionen wurde in 6 Fraktionen zerlegt und aus diesen durch weitere Fraktionierung 27 Fraktionen von je 5° Siedeintervall gebildet. Diese wurden nochmals aus Natronlauge umgefällt. Schließlich wurde noch 7 mal mit Fraktionierkolonne durchfraktioniert, wobei die tieferen Fraktionen bei den 3 letzten Fraktionierungen unter Atmosphärendruck destilliert wurden und so zuletzt folgende Fraktionen erhalten:

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge in g	Menge in %
1.	180—185°	Atm.	54	2,7
2.	185—190	„	55	2,7
3.	190—195	„	44	2,2
4.	195—200	„	66	3,3
5.	200—201	„	177	8,8
6.	201—205	„	187	9,3
7.	205—210	„	60	3,0

Fraktion	Siedepunkt	Druck	Menge in g	Menge in %
8.	210—215°	Atm.	77	3,8
9.	215—220	„	129	6,4
10.	220—225	„	152	7,6
11.	225—230	„	42	2,1
9 a.	105—110	14 mm	10	0,5
10 a.	110—115	„	30	1,5
11 a.	115—120	„	68	3,4
12.	120—125	„	48	2,4
13.	125—130	„	55	2,7
14.	130—135	„	88	4,4
15.	135—140	„	47	2,3
16.	140—145	„	69	3,4
17.	145—150	„	24	1,2
18.	150—155	„	109	5,4
19.	155—160	„	69	3,4
20.	160—165	„	28	2,4
21.	165—170	„	61	3,0
22.	170—180	„	74	3,7
23.	180—190	„	59	2,9
24.	190—200	„	45	2,2
25.	200—210	„	18	0,9
26.	210—220	„	22	1,1
27.	220—300	„	20	1,0

Die Fraktionen 9—11 und 9a—11a besaßen gleiche Siedepunkte und wurden vereinigt. Fraktion 1 war farblos, krystallin, Fraktion 2—8 farblose Flüssigkeiten, 9—11 gelb bis rosa, die höheren dunkelten stark nach. Fraktion 18 und 19 schieden nach einer Woche reichlich, Fraktion 20 nur wenig Krystalle aus.

Darstellung von Phenylurethanen

Die Phenylurethane wurden nach der von **Fromm** und **Eckard**[1]) gegebenen Vorschrift durch $^1/_2$ stündiges Kochen des betreffenden Phenols mit einem geringen Überschuß an Phenylisocyanat in der 3—4 fachen Menge Petroleum (Sdp. 170—200°) dargestellt. Nur bei den sehr schwach sauren Phenolen, 1,3,2-Xylenol und Mesitol, war die Umsetzung erst nach einer Stunde beendet. Beim Erkalten krystallisierten die Phenyl-

[1]) A. a. O.

urethane fast stets in sehr schönen Krystallen aus und zeigten zuweilen sofort den verlangten Schmelzpunkt. Nur beim Carvacrol war die Ausbeute schlecht und das Rohprodukt unrein. Das Phenylurethan des Pseudocumenols krystallisierte aus Ligroin in achteckigen Plättchen, das des 1,2,4-Xylenols aus verdünntem Alkohol in rhombischen Täfelchen und das des 1,3,4-Xylenols aus Tetrachlorkohlenstoff in rechteckigen, derben Krystallen. Die übrigen wurden in Nadeln erhalten. Neu dargestellt wurden folgende Phenylurethane:

Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols. Ausbeute aus 0,7 g Xylenol 1,2 g. Schmp. 176°.

0,1358 g gaben 6,9 ccm N bei 20° und 7,48 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,81	5,83 %

Phenylurethan des 1,2,4-Xylenols. Ausbeute aus 2 g Xylenol 3,4 g. Schmp. 120°.

0,1501 g gaben 7,85 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,81	5,99 %

Phenylurethan des 1,3,2-Xylenols. Ausbeute aus 1 g Xylenol 1,3 g. Schmp. 133°.

0,1007 g gaben 5,3 ccm N bei 22° und 746 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,81	5,98 %

Phenylurethan des 1,3,4-Xylenols. Ausbeute aus 2 g Xylenol 4 g. Schmp. 112°.[1])

0,2150 g gaben 11,0 ccm N bei 18° und 748 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,81	5,91 %

Phenylurethan des m-Äthylphenols. Ausbeute aus 0,5 g m-Äthylphenol 0,7 g. Schmp. 138,8°.

0,1049 g gaben 5,35 ccm N bei 20° und 750 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden:
N	5,81	5,86 %

Phenylurethan des p-Äthylphenols. Ausbeute aus 2 g p-Äthylphenol 3,1 g. Schmp. 120°.

0,3246 g gaben 16,1 ccm N bei 20° und 747 mm.

Berechnet für $C_{15}H_{15}O_2N$:		Gefunden
N	5,81	5,68 %

[1]) Stoermer u. Boes, a. a. O.

Phenylurethan von	Alkohol		Alkohol—H_2O 2 : 1		Benzol		Toluol		Ligroin		CCl_4	
	h.	k.	h.	k.	h.	k.	h.	k.	h.	k.	h.	k.
Phenol	1	2	1	15	1	4	1	5	2	> 100	1	10
o-Kresol	1	2	2	20	1	4	1	5	2	> 100	1	10
m- „	1	2	1	25	1	2	1	3	1	70	1	6
p- „	1	1	1	13	1	3	1	1	1	50	1	5
1,3,4-Xylenol	1	1	1	15	1	1	1	1	1	22	1	2
1,3,5- „	1	2	2	40	1	3	1	3	2	100	1	9
1,3,2- „	1	1	1	11	1	2	1	2	1	50	1	5
1,2,4- „	1	2	2	30	1	1	1	2	1	55	1	5
1,2,3- „	2	12	sehr schwer		2	19	1	28	9	> 100	5	60
1,4,5- „	1	7	7	80	1	9	1	13	4	> 100	3	35
o-Äthylphenol	1	2	2	27	1	3	1	5	2	80	1	10
m- „	1	4	4	65	1	5	1	7	2	100	1	15
p- „	1	1	1	20	1	2	1	2	1	40	1	4
Mesitol	1	1	2	17	1	1	1	2	1	31	1	4
Pseudocumenol	1	1	1	15	1	1	1	1	1	18	1	1
Thymol	1	1	1	14	1	1	1	1	1	8	1	1
Carvacerol	1	1	2	23	1	1	1	2	1	20	1	2

Zur Trennung der Phenole über die Phenylurethane ist die Kenntnis von deren Löslichkeit erwünscht. Diese wurde in verschiedenen Lösungsmitteln in der Weise bestimmt, daß je 0,1 g kubikzentimeterweise mit dem Lösungsmittel versetzt und bis zur Lösung geschüttelt wurde. Die Zahlen beanspruchen keine physikalische Genauigkeit, da sie aber für weitere Arbeiten auf diesem Gebiete von Nutzen sein können, seien sie für die wichtigsten Lösungsmittel angegeben (vgl. vorstehende Tabelle S. 152).

Darstellung von Arylglykolsäuren

Das Verfahren von Gluud und Breuer[1]) zur Darstellung der Kresoxyessigsäuren gibt bei schwach sauren Phenolen schlechte Ausbeuten, z. B. beim Thymol nur 31%. In solchen Fällen hat sich folgendes am Thymol ausgearbeitete Verfahren bewährt:

3 g Thymol werden mit 2,3 g Chloressigsäure und 3 g fein gepulvertem Ätznatron gut verrieben. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Masse von selbst, wird flüssig und schäumt lebhaft auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Reaktion beendet, die Masse ist wieder vollkommen fest und wird in der üblichen Weise aufgearbeitet. Ausbeute 3,1 g = 75% der Theorie. Auch das 1,3,4-Xylenol, das nach dem alten Verfahren nur 51% Ausbeute gab, liefert nach dem neuen 79%.

Nach diesem Verfahren wurden die noch unbekannten Arylglykolsäuren der höheren Phenolhomologen dargestellt. Bei stärker sauren Phenolen, z. B. dem 1,2,3-Xylenol, versagte es; die Ausbeute betrug hier nur 26%. Die Arylglykolsäuren der Äthylphenole wurden nach dem Verfahren von Gluud und Breuer dargestellt. Als Krystallisationsmittel kamen in der Hauptsache Benzin, Benzol, Chloroform und Wasser in Frage. Alle Arylglykolsäuren krystallisierten in Nadeln, nur die des 1,3,2-Xylenols und m-Äthylphenols in Blättchen.

o-Äthylphenoxyessigsäure. Schmp. 140—141°.

0,0635 g gaben 0,1558 g CO_2 und 0,0376 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,67	66,89%
H	6,67	6,58 „

[1]) A. a. O.

m-Äthylphenoxyessigsäure. Schmp. 75—75,5°.
4,843 mg gaben 11,840 mg CO_2 und 2,910 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,67	66,68 %
H	6,67	6,72 „

p-Äthylphenoxyessigsäure. Schmp. 96—97°.
0,0802 g gaben 0,1958 g CO_2.[1])
0,0611 g „ 0,1497 g CO_2 und 0,0371 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:	
C	66,67	66,58	66,83 %
H	6,67	—	6,75 „

1,2,3-Xylenoxyessigsäure. Schmp. 187°.
3,776 mg gaben 9,250 mg CO_2 und 2,314 mg H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,67	66,81 %
H	6,67	6,86 „

1,3,2-Xylenoxyessigsäure. Schmp. 139,5°.
0,0834 g gaben 0,2036 g CO_2 und 0,0498 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{12}O_3$:		Gefunden:
C	66,67	66,58 %
H	6,67	6,63 „

Mesitoxyessigsäure. Schmp. 131,5°.
4,688 mg gaben 11,718 mg CO_2 und 3,050 mg H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	68,04	68,18 %
H	7,22	7,28 „

Pseudocumenoxyessigsäure. Schmp. 132°.
0,0838 g gaben 0,2090 g CO_2 und 0,0560 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{14}O_3$:		Gefunden:
C	68,04	68,02 %
H	7,22	7,43 „

Nachweis einzelner Phenole im Teer

Fraktion I (S. 149) siedete nach nochmaligem Fraktionieren und Trocknen mit Natriumsulfat konstant bei 179—181°. Der

[1]) Der H-Wert dieser Analyse wurde durch ein Versehen unbrauchbar. Die zweite Analyse stammt von einem aus dem Teer isolierten und mit p-Äthylphenoxyessigsäure durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identifizierten Produkt.

Erstarrungspunkt wurde in dem Apparat von Weiss[1]) zu 31° gefunden, entsprechend 84% Phenol. Die Identifizierung geschah durch den Benzoesäureester. Schmelzpunkt desselben 68° (angegeben 69°).

Je 10 g der Fraktionen 1—6 wurden nach Gluud und Breuer in die Arylglykolsäuren übergeführt. Aus den alkalischen Lösungen schieden sich beim Erkalten die Natriumsalze aus, die aus 20prozent. Kochsalzlösung umkrystallisiert und dann mit Salzsäure zersetzt wurden. Folgende Tabelle gibt die dabei erhaltenen Mengen an:

Fraktion	Natriumsalz		Menge in %	Säure-menge	Roh-schmelzp.
	roh	rein			
1.	8,6 g	7,0 g	37,8	5,4 g	96,0°
2.	4,0 g	2,3 g	12,4	0,7 g	95,0
3.	—	—	—	—	—
4.	4,7 g	2,1 g	12,1	1,7 g	136,5
5.	7,9 g	6,0 g	34,5	3,8 g	136,0
6.	6,0 g	3,4 g	20,0	2,5 g	134,0

Die Säuren von Fraktion 1 und 2 gaben beim gemeinsamen Umkrystallisieren 4,5 g Säure vom Schmp. 97—99°, die durch den Mischschmelzpunkt als Phenoxyessigsäure identifiziert wurde. Aus Fraktion 4—6 wurden durch Krystallisieren aus Benzol 5,7 g p-Kresoxyessigsäure vom Schmp. und Mischschmp. 136° erhalten. Die Mutterlaugen der Natriumsalze gaben mit Salzsäure Arylglykolsäuren, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser, Benzol und Chloroform folgende Ausbeuten an nicht ganz reiner o-Kresoxyessigsäure lieferten:

Fraktion	Menge in g	Menge in %	Schmelzp.
1.	0,5	3,2	146—147°
2.	2,1	13,6	150—152
3.	2,8	18,1	149—150
4.	1,1	7,1	146—148

[1]) Journ. of Ind. and Eng. Chem. 9, 569 (1917); Chem. Zentralbl. 1918, I, 873.

Durch gemeinsames Krystallisieren aus Chloroform wurden daraus 4,4 g reiner Säure vom angegebenen Schmp. 151—152° erhalten.

m-Kresoxyessigsäure wurde aus der Mutterlauge nach zahlreichen Reinigungsversuchen nur 1 g vom richtigen Schmp. 103° isoliert, die aber einen Mischschmp. von 101° gab, also nicht ganz rein war. Als Trinitroverbindung nach Raschig[1]) konnte aber das m-Kresol isoliert werden. 10 g sollen dabei stets 17,4 g Ausbeute geben ohne Rücksicht auf vorhandene andere Kresole. Danach wurde die Ausbeute berechnet:

Fraktion	Ausbeute roh	Ausbeute rein	Ausbeute in %	Schmelzpunkt
190—195°	5,0 g	1,4 g	8,0	106°
195—200	5,2 g	4,1 g	23,6	106
200—201	6,3 g	4,6 g	26,4	107
201—205	6,5 g	5,0 g	28,7	107
205—210	3,5 g	1,7 g	10,0	106

Über die Isolierung von p-Kresol als Dinitroverbindung gibt Schütz[2]) keine genaue Vorschrift. Wir arbeiteten sie folgendermaßen aus:

5 g p-Kresol wurden mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure kurz über der Flamme erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in 60 ccm 35 prozent. Salpetersäure gegossen. Unter Selbsterwärmung trat Reaktion ein. Sobald sich die Lösung zu trüben begann, wurde gekühlt. Ausbeute 5,6 g. Krystallisieren aus verdünntem Alkohol.

So konnte aus je 5 g der Fraktionen 200—201° und 201 bis 205° im ganzen nur 1 g Dinitro-p-kresol vom Schmp. 84—85° erhalten werden.

Schwieriger lagen die Verhältnisse in den Xylenolfraktionen. Nur aus den Fraktionen 215—220° und 220—225° konnte durch Lösen von je 5 g in 15 ccm Eisessig und tropfenweises Zugeben von 7 ccm Brom unter Kühlung die Tribromverbindung des 1,3,5-Xylenols in Mengen von 1,3 g bzw. 1,4 g vom Rohschmp. 140° erhalten werden. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol resultierten im ganzen 1,5 g (= 5%) der reinen Substanz vom Schmp. 163°.

[1]) Z. f. angew. Chem. **13**, 759 (1900).
[2]) Ber. **56**, 1967 (1923).

Über das schwer lösliche Natriumsalz konnte dasselbe Xylenol auch aus der Fraktion 210—215° in Substanz isoliert werden. Dabei mußte die Abscheidung portionsweise erst mit 20prozent., dann mit 35prozent. Natronlauge geschehen, sonst ließ sich das in sehr feiner Verteilung ausgeschiedene Salz nicht filtrieren. Das daraus erhaltene Xylenol zeigte nach mehrfachem Umkrystallisieren den richtigen Schmp. 64°. Das Verfahren ist geeignet, das 1,3,5-Xylenol aus den Fraktionen möglichst zu entfernen, um die weitere Aufarbeitung zu erleichtern. Auch als Phenylurethan ist das 1,3,5-Xylenol in den Fraktionen 220—225° und 225—230° nachgewiesen worden; indessen wurde es erst nach sehr häufigem Umkrystallisieren rein erhalten und durch den Mischschmelzpunkt identifiziert.

Aus den vom 1,3,5-Xylenol befreiten Fraktionen 210—215° und 215—220° ließ sich das Phenylurethan des 1,2,3-Xylenols mit dem Schmp. 174° abscheiden. Der Mischschmelzpunkt mit bei 176° schmelzender reiner Substanz zeigte keine Erniedrigung.

Mit dem Rest der Fraktion 215—220° wurde noch ein Versuch zur Trennung über die Arylglykolsäuren durchgeführt. 55 g wurden nach Gluud und Breuer mit Chloressigsäure kondensiert in der Hoffnung, daß infolge des Nichtreagierens der schwach sauren Phenole eine weitgehende Trennung eintreten würde. Das teilweise erstarrte Produkt wurde im Hochvakuum destilliert. Nach 27 g unveränderten Phenolen folgten 35 g bei 153—163° (3 mm) siedende Arylglykolsäuren vom Rohschmp. 70°. Umkrystallisieren auch aus verschiedenen Lösungsmitteln führte zu keinem einheitlichen Produkt. Dagegen krystallisierte aus einer Lösung der Bariumsalze, die etwa 21 g in 750 ccm Wasser enthielt, ein Bariumsalz in zarten Blättchen, das nach nochmaligem Umkrystallisieren und Ansäuern 1,2 g (10% der Fraktion) der aus Ligroin in langen, flachen Nadeln krystallisierenden p-Äthylphenoxyessigsäure gab, deren Identität durch Mischschmelzpunkt mit reiner, bei 97° schmelzender Säure und durch die schon auf S. 154 angegebene Analyse bewiesen wurde. In geringerer Ausbeute wurde die Säure auch über das Calciumsalz erhalten.

Über das Silbersalz konnte aus derselben Fraktion in geringer Menge eine Arylglykolsäure isoliert werden, die nach

wiederholter Reinigung bei 186° schmolz und sich mit der bei 187° schmelzenden 1,2,3-Xylenoxyessigsäure als identisch erwies.

Der nach Gluud und Breuer nicht in Reaktion getretene Teil der Fraktion wurde, wie oben angegeben, mit Chloressigsäure und Ätznatron verschmolzen. Dabei konnte wiederum nur p-Äthylphenol und 1,2,3-Xylenol nachgewiesen werden, so daß eine Trennung auf diese Weise nicht erreicht wurde.

Die Fraktionen 115—140° (14 mm) wurden lediglich auf das Vorhandensein von Phenolen mit längeren Seitenketten untersucht. Sie wurden nach dem von Engelhardt und Latschinoff[1]) angegebenen Verfahren unter Benutzung der von Tiemann und Schotten[2]) gemachten Erfahrungen über Phosphorpentoxyd destilliert und die Destillationsprodukte durch Brom geleitet. Aus den ersten beiden Fraktionen 115—125° wurden keine Bromide erhalten und bei den höheren war die Ausbeute gering. Die Bromide wurden gemeinsam destilliert, wobei 1 g von 132—142° siedender, typisch nach Propylenbromid riechender Substanz resultierte.

0,1184 g gaben 0,2237 g AgBr.
0,1193 g „ 0,2243 g AgBr.

	Berechnet für $C_2H_4Br_2$:	$C_3H_6Br_2$:	Gefunden:	
Br	85,09	79,20	80,39	80,00 %

Siedepunkt und Analyse deuten auf ein Gemisch von $^1/_5$ Äthylenbromid und $^4/_5$ Propylenbromid. Ein solches verlangt 80,30 % Brom.

Die aus den Fraktionen 150—155° und 155—160° (14 mm) ausgeschiedenen Krystalle wurden aus Ligroin umkrystallisiert, aus Natronlauge umgefällt, destilliert und nochmals aus Benzin und Tetrachlorkohlenstoff krystallisiert. Sie zeigten dann den Schmp. 122—123° von reinem β-Naphthol.

[1]) A. a. O. [2]) Ber. **11**, 769 (1878).

Über Verbindungen von Jodoform mit quartären Salzen

Von

Wilhelm Steinkopf, Johannes Roch und **Karl Schultz**

3. Mitteilung[1])

(Eingegangen am 13. April 1926)

Während im allgemeinen quartäre Ammonium-, Arsonium-, Phosphonium-, Stibinium- und Sulfoniumsalze mit Jodoform im Verhältnis 1:1 zu Molekülverbindungen zusammentreten, wurden beim Dimethylbenzylphenyl-, Methyltribenzyl- und Dimethyldiphenylammoniumjodid und beim Tribenzylaminjodhydrat sowie beim Dimethylbenzylphenylarsoniumjodid Verbindungen im molekularen Verhältnis 2 quartäres Jodid : 3 Jodoform erhalten. Es schien also so, als ob die Häufung mehrerer Benzyl- oder Phenylgruppen oder die gleichzeitige Anwesenheit von Benzyl und Phenyl die Bildung dieser Körper begünstige. Eine Benzylgruppe in Verbindung mit aliphatischen Resten war unwirksam, wie es das Beispiel des Triäthylbenzylammonium-, Äthyldipropylbenzylarsonium- und Triäthylbenzylphosphoniumjodids zeigte. Wir haben diese Verhältnisse etwas weiter verfolgt, bestrebt, besonders die Lücken der vorigen Arbeit auszufüllen, also Ammoniumsalze mit 2 und 4 und Arsoniumsalze mit 2, 3 und 4 Benzylgruppen in ihrem Verhalten gegen Jodoform zu studieren. Das gelang nicht ganz, da alle Versuche zur Darstellung von Tetrabenzylammoniumjodid sowie von Dibenzyldialkylarsoniumsalzen bisher scheiterten. Arsenverbindungen mit 2 Benzylgruppen sind ja überhaupt besonders unbeständig. Ferner haben wir Tribenzylsulfoniumjodid

[1]) 2. Mitteilung: Steinkopf u. Bessaritsch, dies. Journ. [2] **109**, 230 (1925).

geprüft und schließlich am Beispiel des Diphenyljodoniumjodids gezeigt, daß auch dies Jodoform zu addieren vermag. Die Schwierigkeit liegt hierbei in der geringen Löslichkeit des Jodids, die beim o- und p-Ditolyljodoniumjodid zum Arbeiten in so großer Verdünnung zwingt, daß die Addition langsamer als die Jodoformzersetzung verläuft, so daß lediglich die Jodoniumtrijodide als Reaktionsprodukte zu fassen sind. Folgende Jodoformanlagerungsprodukte wurden gewonnen:

1. Diäthylbenzylphenylammoniumjodid–Jodoform, 2 : 3;
2. Dimethyldibenzylammoniumjodid–Jodoform, 1 : 1;
3. Propyltribenzylammoniumjodid–Jodoform, 2 : 3;
4. Trimethylbenzylarsoniumjodid–Jodoform, 1 : 1;
5. Methyltribenzylarsoniumjodid–Jodoform, 2 : 3;
6. Tetrabenzylarsoniumjodid–Jodoform, 1 : 1;
7. Tribenzylsulfoniumjodid–Jodoform, 1 : 1;
8. Diphenyljodoniumjodid–Jodoform, 1 : 1.

Daraus ist ersichtlich, daß sich zwar 1 analog der Dimethylverbindung verhält, daß aber die Häufung von Benzylgruppen an sich durchaus nicht zu Verbindungen 2 : 3 zu führen braucht (Beispiele 2, 6 und 7). Wir wollten auch prüfen, ob wenigstens Homologe vom gleichen Typus immer die gleiche Art von Verbindungen liefern, und brachten daher auch Äthyl- und Propyltribenzylammoniumjodid mit Jodoform zur Reaktion, um es mit der Methylverbindung zu vergleichen. Indessen waren die dabei entstehenden Verbindungen recht zersetzlich, so daß nur von der Propylverbindung ein Analysenwert erhalten werden konnte, der mit einiger Sicherheit auf das gleiche Verhältnis 2 : 3 wie bei der Methylverbindung hinwies. Gerade diese Verhältnisse sollen an weiteren Homologen noch geprüft werden.

Die Versuche.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid

Äquimolekulare Mengen Diäthylanilin und Benzyljodid scheiden nach 2 Tagen einen etwas schmierigen Krystallkuchen ab, der mit Äther behandelt und dann durch Krystallisieren aus Aceton gereinigt wird. Schmp. 111°.

0,2617 g gaben 8,6 ccm N bei 13° und 747 mm.
0,6805 g „ 0,4383 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{22}NJ$:		Gefunden:
N	3,82	3,86 %
J	34,60	34,81 „

Löslich in Eisessig und Aceton, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzin und Benzol.

Diäthylbenzylphenylammoniumjodid–Jodoform

$$2J[(C_2H_5)_2(C_6H_5CH_2)(C_6H_5)N] \ldots 3J_3CH$$

Zu einer heißen Lösung von 1 g Jodid in 15 ccm Aceton wurde eine ebensolche von 1,7 g Jodoform in 5 ccm Aceton gegeben. Erst nach 12 Stunden war ein beträchtlicher Teil auskrystallisiert. Bei weiterem Stehen erfolgte Zersetzung unter Dunkelfärbung. Citronengelbe Tafeln vom Schmp. 122°, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol auf 123° stieg. Ausbeute 90%. Bei längerem Stehen an der Luft färben sie sich braun.

0,3466 g gaben 4,8 ccm N bei 14° und 749 mm.
0,1234 g „ 0,1670 g AgJ.

Berechnet für $C_{37}H_{47}N_2J_{11}$:		Gefunden:
N	1,46	1,62 %
J	72,95	73,15 „

Dimethyldibenzylammoniumjodid–Jodoform

$$J[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2N] \ldots J_3CH$$

Das Gemisch von 1 g Dimethyldibenzylammoniumjodid in 5 ccm Alkohol und 1,1 g Jodoform in 10 ccm Alkohol wurde 2 Minuten gekocht. Allmählich schied sich ein braunes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verjagen desselben fester Körper vom Schmp. 127°, der nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig auf 128° stieg. Gelbe Nadeln.

0,4521 g gaben 8,1 ccm N bei 16° und 746 mm.
0,2085 g „ 0,2623 g AgJ.

Berechnet für $C_{17}H_{21}NJ_4$:		Gefunden:
N	1,87	2,08 %
J	68,01	67,97 „

Löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser, Ligroin und Aceton.

Ein Versuch, bei dem die Mengen der Ausgangsprodukte im Verhältnis 2:3 angewandt wurden, gab denselben Körper.

Propyltribenzylammoniumjodid

Äquimolekulare Mengen von Propyljodid und Tribenzylamin wurden 16 Stunden im Rohr auf 165° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Aceton behandelt, wobei Schmieren in Lösung gingen und in geringer Ausbeute honiggelbe Krystalle zurückblieben, die aus Alkohol umkrystallisiert wurden. Schmp. 194—195°.

0,2471 g gaben 0,1253 g AgJ.

Berechnet für $C_{24}H_{28}NJ$:		Gefunden:
J	27,79	27,39 %

Propyltribenzylammoniumjodid-Jodoform

$2[(C_3H_7)(C_6H_5CH_2)_3N] \ldots 3J_3CH$

Das Jodid und Jodoform wurden im Verhältnis 2:3 in kaltgesättigten alkoholischen Lösungen zusammengegeben. Im Laufe von 5 Stunden fielen gelbe Krystalle aus, die bei 98—99° sinterten und bei 101—102° schmolzen. Bei dem Versuch, sie umzukrystallisieren, zersetzten sie sich.

0,0680 g gaben 0,0827 g AgJ.

Berechnet für $C_{51}H_{59}N_2J_{11}$:		Gefunden:
J	66,67	65,75 %

Trimethylbenzylarsoniumjodid

Äquimolekulare Mengen Dimethylbenzylarsin und Jodmethyl, unter Eiskühlung zusammengegeben, erstarren nach einiger Zeit zu einer krystallinen Masse. Unverändertes Ausgangsprodukt wird mit Äther herausgelöst und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 191°, vorher Sintern. Ausbeute = 68 % der Theorie.

0,2211 g gaben 0,1534 g AgJ.

Berechnet für $C_{10}H_{16}AsJ$:		Gefunden:
J	37,57	37,49 %

Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, schwer löslich in Wasser.

Trimethylbenzylarsoniumjodid-Jodoform

$J[(CH_3)_3(C_6H_5CH_2)As] \ldots J_3CH$

1,7 g Arsoniumjodid in 8 ccm und 2 g Jodoform in 20 ccm Alkohol bei 40—50° zusammengegeben. Abscheidung eines

orangefarbenen Öles, das bald erstarrte. Auswaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol. Chromgelbe Blättchen vom Schmp. 99°.

0,1747 g gaben 0,2256 g AgJ.

Berechnet für $C_{11}H_{17}AsJ_4$:		Gefunden:
J	69,40	69,81 %

Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig, schwer in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Äther.

Dimethyldibenzylarsoniumtrijodid

$[(CH_3)_2(C_6H_5CH_2)_2As]J \ldots J_2$

$^1/_{100}$ Grammol Kakodyljodid und $^3/_{100}$ Grammol Benzyljodid färbten sich über Gelb allmählich rotbraun und erstarrten nach 2 Stunden vollständig. Nach dem Auswaschen mit wenig Äther hinterblieb das bei 78—82° schmelzende, rotbraune Trijodid, das sich ohne Zersetzung nicht umkrystallisieren ließ.

0,0689 g gaben 0,0743 g AgJ.

Berechnet für $C_{16}H_{20}AsJ_3$:		Gefunden:
J	57,04	57,51 %

Der Körper wurde dargestellt, um daraus durch Abbau zum entsprechenden Monojodid zu kommen, das sich aus Dimethylbenzylarsin und Benzyljodid nicht darstellen ließ. Bei der Behandlung mit alkoholischem Kali trat aber Zersetzung unter Abspaltung von Benzyljodid ein.

Methyltribenzylarsoniumjodid–Jodoform

$2\,J[(CH_3)(C_6H_5CH_2)_3As] \ldots 3\,J_3CH$

1 g Methyltribenzylarsoniumjodid in 5 ccm und 1,2 g Jodoform in 12 ccm Alkohol (Verhältnis der Komponenten 2 : 3) wurden bei 40—50° zusammengegeben. Nach dem Erkalten Ausscheidung von orangegelben, schlecht ausgebildeten, rhombischen Krystallen. Nach dem Waschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol Schmp. 91°. Derselbe Körper entsteht bei Anwendung der Komponenten im Verhältnis 1 : 1.

0,0864 g gaben 0,1032 g AgJ.

Berechnet für $C_{47}H_{51}As_2J_{11}$:		Gefunden:
J	64,65	64,57 %

In Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich.

Tetrabenzylarsoniumjodid–Jodoform

$J[(C_6H_5CH_2)_4As] \ldots J_3CH$

Angewandt: 1 g Tetrabenzylarsoniumjodid in 7 ccm und 0,7 g Jodoform in 7 ccm Alkohol bei 40—50°. Nach 24 Stunden begann Krystallisation hellweinroter Nadeln; nach weiteren 24 Stunden hatten sich auch die Komponenten zum Teil ausgeschieden. Nach dem Waschen mit Äther wurde mit Aceton behandelt und vom Unlöslichen abfiltriert. Nach dem Verdunsten der Mutterlauge blieben prismenförmige, etwas dunkler gefärbte Krystalle vom Schmp. 137°.

0,2436 g gaben 0,2371 g AgJ.

Berechnet für $C_{29}H_{29}AsJ_4$:		Gefunden:
J	52,92	52,59 %

Ziemlich leicht löslich in Aceton, schwerer in Alkohol und heißem Benzol, unlöslich in Äther.

Tribenzylsulfoniumjodid–Jodoform

$J[C_6H_5CH_2)_3S] \ldots J_3CH$

Angewandt: 2 g Tribenzylsulfoniumjodid in 10 ccm und 1,9 g Jodoform in 12 ccm Aceton. Nach einigen Minuten wesentliche Vertiefung der Farbe in Rotbraun. Nach 12 Stunden Ausscheidung von Jodoform, dem sich bis zum nächsten Tage kleine, honiggelbe Würfel beimischen. Sie wurden mechanisch abgetrennt und, was leicht zur Zersetzung führt, aus Alkohol umkrystallisiert, wobei ihr Schmelzpunkt von 92° auf 95° stieg.

0,0968 g gaben 0,1098 g AgJ.

Berechnet für $C_{22}H_{22}SJ_4$:		Gefunden:
J	61,41	61,31 %

Diphenyljodoniumjodid–Jodoform

$J[C_6H_5)_2J] \ldots J_3CH$

0,5 g Diphenyljodoniumjodid in 150 ccm und 0,75 g Jodoform in 7 ccm Methylalkohol wurden bei 50—60° zusammengegeben. Nach 2 Stunden schieden sich orangegelbe, rhom-

bische Krystalle aus. Der Schmp. 156° änderte sich beim Umkrystallisieren aus viel Methylalkohol nicht.

0,2263 g gaben 0,3293 g AgJ.

Berechnet für $C_{13}H_{11}J_5$:		Gefunden:
J	79,18	79,74 %

Der Körper ist in der Kälte in allen Lösungsmitteln praktisch unlöslich, außer in Chloroform, in dem er sich unter Violettfärbung (wohl Zersetzung) wenig löst. Auch in der Hitze lösen Alkohol, Aceton und Benzol sehr schwer, ein wenig besser Methylalkohol und Eisessig.

Aus o- und p-Ditolyljodoniumjodid konnten erst nach Tagen Krystalle vom Schmp. 146° bzw. 140° in sehr geringer Menge als blauschwarze Nädelchen erhalten werden. Der Farbe nach lagen hier offenbar o- und p-Ditolyljodoniumtrijodid, $J[(CH_3.C_6H_4)_2J] \ldots J_2$, vor.

Mitteilung aus dem Laboratorium von Schimmel & Co. in Miltitz bei Leipzig

Zur Kenntnis des natürlichen Moschusaromas

Von

Heinrich Walbaum

(Eingegangen am 26. April 1926)

Durch die von L. Ruzicka[1]) und seinen Mitarbeitern veröffentlichten Untersuchungen über das von E. Sack[2]) aus Zibet isolierte Zibeton ist die chemische Konstitution dieses Ketons aufgeklärt und die Synthese einiger dem Zibeton und wahrscheinlich auch dem Muscon nahe verwandter, neuer Ketone verwirklicht worden. Diese Arbeiten haben zu der ganz neuen Einsicht geführt, daß in der Natur Verbindungen vorkommen, in denen die Anzahl der zu einem einzigen einfachen Ring verbundenen Kohlenstoffatome weit größer ist, als man bisher nach der Baeyerschen Spannungstheorie voraussehen konnte.

Durch diese Entdeckung wird auch die Frage nach der Konstitution des Muscons in unmittelbare Nähe gerückt; ich möchte daher einige Versuche über das Verhalten dieses Ketons, die ich vor vielen Jahren nach der Auffindung des Muscons im Moschus[3]) vorgenommen hatte, mitteilen.

Die Ergebnisse wurden in der Absicht, sie bei Verarbeitung neuen Ausgangsmaterials nachzuprüfen und zu vervollständigen, bisher noch nicht veröffentlicht und sind im folgenden, wie sie damals vorlagen, beschrieben.[4])

---

[1]) Helv. Chim. acta **9**, 230, 249 (1926).

[2]) Chem.-Ztg. **39**, 538 (1915).

[3]) H. Walbaum, Das natürliche Moschusaroma. Dies. Journ. [2] **73**, 488 (1906).

[4]) Sie werden demnächst auch im Bericht von Schimmel & Co. erscheinen.

Oxydation des Muscons

Das Muscon ist im Gegensatz zum Zibeton ein Ring ohne Äthylenbindung, daher gegen Kaliumpermanganat sehr beständig.

1,25 g Muscon wurden beim Schütteln mit 3 prozent. heißer Kaliumpermanganatlösung nur sehr langsam angegriffen und zum größten Teil durch Dampfdestillation unverändert zurückgewonnen. Man kann diese Beständigkeit des Muscons gegen Kaliumpermanganat auch zur Reinigung des Muscons benutzen. Die Oxydationsprodukte bestanden aus Kohlensäure und sauer riechenden, öligen Säuren, die zum Teil erstarrten. Da mit Kaliumpermanganat, wenn auch langsam, so doch schließlich eine weitgehende Zerstörung des Moleküls einzutreten schien, wurde versucht, das Muscon mit Chromsäure zu oxydieren.

5,5 g einer Musconfraktion vom Sdp. 142—145° bei 2 mm wurden mit 30 g einer Lösung von 260 g Natriumbichromat und 300 g Schwefelsäure im Liter Wasser gekocht.

Das aus der Oxydationsflüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther gewonnene Oxydationsprodukt hinterließ, in Soda gelöst, noch ziemlich viel unverändertes Muscon. Dieses wurde aufs neue mit Chromsäure oxydiert und die entstandene Säure ebenfalls in Soda aufgelöst. Die aus der Sodalösung mit Schwefelsäure abgeschiedene Säure erstarrte, mit Äther ausgezogen, nach dem Entfernen des Lösungsmittels zu einer um 50° unscharf schmelzenden Masse. Die Ausbeute an Säure betrug im ganzen 3,3 g. Die Säure, welche in Alkohol sehr leicht, in Petroläther ziemlich schwer löslich war, ließ sich durch Umkrystallisieren nicht vollkommen reinigen. Das in Wasser leicht lösliche Bariumsalz der Säure schied sich nur unvollkommen aus der wäßrigen Lösung aus. Es wurde daher die Bariumsalzlösung mit Salzsäure übersättigt, worauf die aus dem Muscon erhaltene Säure als weißer, voluminöser Niederschlag ausfiel. Die mit Äther aufgenommene Säure destillierte unter 3 mm ziemlich konstant bei 237° und erstarrte zu einer weißen Masse, die zwischen 52 und 58° schmolz; leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer löslich in Petroläther. $\alpha_D \pm 0°$ der 50 prozent. Lösung in Benzol.

Durch Umkrystallisieren mit Petroläther konnte die Säure

nur in unscheinbaren weißen Krystallen erhalten werden, die keinen glatten Schmelzpunkt zeigten. Schmp. 53—58°.

0,1342 g gaben 0,3270 g CO_2 und 0,1306 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{30}O_4$:		Gefunden:
C	67,09	66,48 %
H	10,56	10,89 „

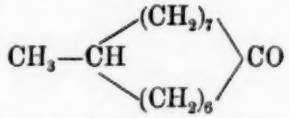
Das Silbersalz der Säure war ein weißer voluminöser Niederschlag, schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

0,2814 g gaben 0,1184 g Ag.

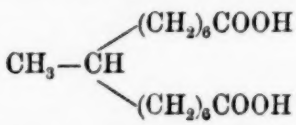
Berechnet für $C_{16}H_{28}O_4Ag_2$:		Gefunden:
Ag	43,15	42,07 %

Da die Säure und ihr Silbersalz nicht in genügend reinem Zustande aus dem vorhandenen Material zu gewinnen waren, konnte keine mit der theoretischen Berechnung völlig befriedigende Übereinstimmung erzielt werden.

Der Übergang des optisch aktiven Muscons ($\alpha_D - 10°\,6'$) in eine optisch inaktive zweibasische Säure von der Zusammensetzung $C_{16}H_{30}O_4$, im Lichte der Untersuchungen Ruzickas über das Zibeton gesehen, läßt es möglich erscheinen, daß in dem Muscon ein Methylpentadecanon



vorliegt, welches bei der Oxydation in die optisch inaktive Säure



übergehen könnte. Ein abschließendes Urteil wird erst eine weitere Bearbeitung geben können.

Muscol, Muscolphenylurethan

Das Muscon läßt sich leicht zu dem zugehörigen Alkohol, Muscol, reduzieren.

10 g Muscon wurden mit 100 g trockenem Amylalkohol zum Sieden erhitzt und 10 g Na nach und nach in die Lösung eingetragen. Nach beendeter Reaktion mit Wasser genügend

ausgewaschen, destillierte das aus dem Muscon entstandene Muscol bei 2 mm:

I. 153—156°
II. 156—177°

Beide Fraktionen erstarrten zu einer weißen Masse, die einen schwachen, etwas schweißigen Geruch hatte. Bei Oxydation einer Probe mit Chromsäure trat sofort wieder der charakteristische Muscongeruch auf, ebenso beim Kochen mit Kaliumpermanganatlösung. Mit konzentrierter Ameisensäure gekocht, bildet das Muscol ein Formiat, dessen Siedepunkt bei 173 bis 175° (8 mm) gefunden wurde. Das Formiat lieferte das Muscol bei der Verseifung als eine weiße, paraffinartige Masse vom Schmp. 38° zurück, die ebenfalls beim Oxydieren mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat deutlichen Muscongeruch gab.

0,1281 g gaben 0,3750 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{32}O$ Muscol:		Gefunden:
C	80,00	79,84 %
H	13,33	13,15 „

Mit Phenylisocyanat reagierte das Muscol leicht unter Bildung eines Phenylurethans, das aus Alkohol in farblosen, prismatischen Nadeln krystallisierte. Der Schmelzpunkt ließ sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren bis auf 97—98° erhöhen.

0,2480 g gaben 8,2 ccm N bei 19° und 750 mm.

Ber. für $C_{23}H_{35}O_2N$ Muscolphenylurethan:		Gefunden:
N	3,81	3,75 %

Musconisoxim

Zur weiteren Charakterisierung des Muscons sei noch erwähnt, daß das bei 46° schmelzende Musconoxim[1]) beim Erwärmen mit der vierfachen Menge ziemlich konzentrierter Schwefelsäure in ein Isoxim umgelagert wird, das weit höher als das Oxim, nämlich zwischen 90 und 95° schmilzt.

Einige Versuche über das Verhalten des Muscons gegen Brom führten nicht zu besonders charakteristischen Produkten. Es wurde Abspaltung von HBr beobachtet.

---

[1]) Dies. Journ. [2] 73, 491 (1906).

Valeriansäure

Wie schon in meiner angeführten Arbeit erwähnt wird, enthält das rohe Moschusöl außer pyrrolartigen Verbindungen noch freie Säuren und verseifbare Bestandteile. Aus der Verseifungslauge des Moschusöls konnten nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure niedere Fettsäuren abgeschieden werden. Die mit Wasserdampf flüchtigen Säuren gaben, in das Ammoniumsalz übergeführt und mit Silbernitrat gefällt, Silbersalze, aus denen sich durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus kochendem Wasser feine Krystalle eines Silbersalzes gewinnen ließen, dessen Silberbestimmung auf die Anwesenheit von Valeriansäure im Moschusöl schließen läßt.

0,2312 g gaben 0,1194 g Ag.

Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$:		Gefunden:
Ag	51,67	51,65 %

In der Mutterlauge des analysierten Silbersalzes setzten sich noch Aggregate feiner Krystalle ab.

0,0738 g gaben 0,0385 g Ag.

Gefunden: 52,17 % Ag.

Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXII

Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen

Von

Georg Weissenberger, Richard Henke und **Fanny Kawenoki**

(Eingegangen am 28. April 1926.)

Das Gebiet der Mononitrokörper ist gegenüber dem der Di- und Trinitrokörper noch wenig untersucht. Additionsverbindungen mit Nitrobenzol als eine Komponente führen Haller und Guyot[1]) sowie Kremann und Grasser[2]) an, ferner ist bekannt, daß sich Nitrobenzol in Anilin mit roter Farbe auflöst, was auf Verbindungsbildung in der Lösung schließen läßt. Wir haben es daher unternommen, Systeme mit Nitrobenzol und den Oxynitrobenzolen einer systematischen Untersuchung zu unterwerfen.

Die Messungen des Dampfdrucks wurden in bekannter Weise[3]) nach der Strömungsmethode ausgeführt, die Mischungswärmen im Nernstschen, von uns etwas abgeänderten Calorimeter bestimmt.[4]) Die Arbeitstemperatur betrug 20°. Die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen sind in nachstehenden Tabellen zusammengefaßt.

Tabelle 1

Nitrobenzol–Benzol

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	18,7	18,7	23,2	+4,5	−103,9
0,40	29,9	29,9	33,9	+4,0	−221,0
0,50	37,3	37,4	40,6	+3,3	−303,1
0,60	44,8	44,8	46,8	+2,0	−260,0
0,75	55,9	56,0	56,1	+0,2	−138,9
1,00	74,66	—	—	—	—

[1]) Bull. soc. chim. **17**, 879 (1897).
[2]) Monatsh. f. Chem. **37**, 761 (1916).
[3]) Sitzungsber. Wien [2] **134**, 57 (1925).
[4]) Sitzungsber. Wien [2] **134**, 281 (1925).

Tabelle 2

Nitrobenzol-Schwefelkohlenstoff

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	74,8	83,0	129,3	+54,5	−142,9
0,40	119,2	129,3	181,3	+62,1	−210,0
0,50	149,0	158,7	206,8	+57,8	−227,9
0,60	178,8	187,1	229,1	+50,3	−217,9
0,75	224,3	228,4	258,8	+34,5	−184,4
1,00	298,0	—	—	—	—

Tabelle 3

Nitrobenzol-Chloroform

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	40,1	40,2	33,0	− 7,1	+ 69,3
0,40	64,1	64,2	52,1	−12,0	+ 82,2
0,50	80,2	80,3	66,9	−13,3	+ 85,3
0,60	96,2	96,3	83,0	−13,2	+ 84,0
0,75	120,4	120,4	110,3	−10,1	+ 74,4
1,00	160,47	—	—	—	—

Tabelle 4

Nitrobenzol-Methylakohol

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	24,0	24,3	70,9	+46,9	−134,9
0,40	38,4	38,8	76,9	+38,5	−177,0
0,50	48,0	48,4	77,1	+29,1	−190,8
0,60	57,6	57,9	80,0	+22,4	−181,0
0,75	72,0	72,2	84,6	+12,6	−146,0
1,00	96,0	—	—	—	—

Tabelle 5

Nitrobenzol-Äthyläther

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	110,6	117,6	142,2	+31,6	+ 5,2
0,40	176,9	184,3	204,4	+27,5	+ 2,5
0,50	221,2	227,7	244,1	+22,9	− 2,3
0,60	265,4	270,5	281,9	+16,5	− 8,0
0,75	331,8	334,3	340,3	+ 8,5	− 12,8
1,00	442,4	—	—	—	—

Tabelle 6

Nitrobenzol-Aceton

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	44,9	45,1	34,3	−10,6	+ 49,0
0,40	71,9	72,2	62,1	− 9,8	+ 32,0
0,50	89,8	90,1	80,6	− 9,2	+ 18,6
0,60	107,8	108,1	99,6	− 8,2	+ 9,6
0,75	134,7	134,9	128,4	− 6,3	+ 4,6
1,00	179,63	—	—	—	—

Tabelle 7

Nitrobenzol-Essigsäureäthylester

$1-x$	p'_R	p'_L	p	Δ_R	w
0,25	18,2	18,9	20,6	+2,4	+15,7
0,40	29,1	29,8	31,1	+2,0	+35,4
0,50	36,4	37,0	37,7	+1,3	+52,8
0,60	43,7	44,2	44,1	+0,4	+58,7
0,75	54,6	54,8	53,0	−1,6	+60,3
0,90	65,5	65,6	65,3	−0,2	—
1,00	72,8	—	—	—	—

Tabelle 8

o-Nitrophenol-Benzol

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,7	—	—
0,40	29,9	—	—
0,50	37,3	42,6	+ 5,3
0,60	44,8	48,4	+ 3,6
0,75	55,9	57,6	+ 1,7
1,00	74,66	—	—

Tabelle 9

o-Nitrophenol-Schwefelkohlenstoff

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	74,8	—	—
0,40	119,2	—	—
0,50	149,0	—	—
0,60	178,8	—	—
0,70	208,6	240,5	+31,9
0,75	224,3	252,3	+28,0
1,00	298,0	—	—

Tabelle 10

o-Nitrophenol-Chloroform

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	40,1	—	—
0,40	64,1	—	—
0,50	80,2	73,9	− 6,3
0,60	96,2	90,3	− 5,9
0,75	120,4	116,1	− 4,3
1,00	160,47	—	—

Tabelle 11

o-Nitrophenol-Äthyläther

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	110,6	—	—
0,40	176,9	—	—
0,55	243,3	262,7	+19,4
0,60	265,4	280,5	+15,1
0,75	331,8	336,5	+ 4,7
1,00	442,4	—	—

Tabelle 12

o-Nitrophenol–Aceton

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	44,9	—	—
0,40	71,9	—	—
0,50	89,8	69,8	−20,0
0,60	107,8	88,3	−19,5
0,75	134,7	119,8	−14,9
1,00	179,63	—	—

Tabelle 13

o-Nitrophenol–Essigsäureäthylester

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,2	—	—
0,40	29,1	—	—
0,50	36,4	36,1	− 0,3
0,60	43,7	42,7	− 1,0
0,75	54,6	53,1	− 1,5
1,00	72,8	—	—

Tabelle 14

m-Nitrophenol–Methylalkohol

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	24,0	—	—
0,40	38,4	—	—
0,50	48,0	—	—
0,60	57,6	—	—
0,67	64,3	54,6	− 9,7
0,75	72,0	62,7	− 9,3
1,00	96,0	—	—

Tabelle 15

m-Nitrophenol–Äthyläther

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	110,6	—	—
0,40	176,9	—	—
0,50	221,2	—	—
0,60	265,4	186,2	−79,2
0,75	331,8	312,6	−18,2
1,00	442,4	—	—

Tabelle 16

m-Nitrophenol–Aceton

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	44,9	—	—
0,40	71,9	—	—
0,55	98,8	38,6	−60,2
0,60	107,8	54,3	−53,5
0,75	134,7	101,7	−33,0
1,00	179,63	—	—

Tabelle 17

m-Nitrophenol–Essigsäureäthylester

$x-1$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,2	—	—
0,40	29,1	—	—
0,50	36,4	—	—
0,60	43,7	29,0	−14,7
0,75	54,6	46,5	− 8,1
1,00	72,8	—	—

Tabelle 18

m-Nitrophenol–Methylalkohol

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	24,0	—	—
0,40	38,4	—	—
0,50	48,0	—	—
0,60	57,6	—	—
0,67	64,3	55,6	− 8,7
0,75	72,0	66,8	− 5,2
1,00	96,0	—	—

Tabelle 19

p-Nitrophenol–Äthyläther

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	110,6	—	—
0,40	176,9	—	—
0,50	221,2	—	—
0,60	265,4	215,5	−49,9
0,75	331,8	315,6	−16,2
1,00	442,4	—	—

Tabelle 20

p-Nitrophenol–Aceton

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	44,9	—	—
0,40	71,9	—	—
0,50	89,8	—	—
0,55	98,8	44,4	−54,4
0,60	107,8	57,8	−50,0
0,75	134,7	101,6	−33,1
1,00	179,63	—	—

Tabelle 21

p-Nitrophenol–Essigsäureäthylester

$1-x$	p'_R	p	Δ_R
0,25	18,2	—	—
0,40	29,1	—	—
0,50	36,4	—	—
0,60	43,7	31,2	−12,5
0,75	54,6	48,5	− 6,1
1,00	72,8	—	—

Die gleichfalls in diese Gruppe gehörigen Systeme o-Nitrophenol–Methylalkohol, m-Nitrophenol–Benzol, m-Nitrophenol–Schwefelkohlenstoff, m-Nitrophenol–Chloroform, p-Nitrophenol–Benzol, p-Nitrophenol–Schwefelkohlenstoff und p-Nitrophenol–Chloroform sind der Messung nicht zugänglich, da eine Komponente in der anderen bei Zimmertemperatur viel zu wenig löslich ist, um Mischungen von der erforderlichen Konzentration herzustellen. Auch bei vielen anderen Systemen dieser Gruppe macht sich die beschränkte Löslichkeit hindernd bemerkbar. Die Tabellen 8 bis 21 zeigen, daß in solchen Fällen nur ein Teil des gesamten Konzentrationsgebietes untersucht werden kann, doch genügt es für unsere Zwecke fast immer, das Verhalten zweier Stoffe in einem Teilgebiet genau zu kennen.

Für die Systeme 1 bis 8 haben wir die van Laarschen Dampfdruckkurven gerechnet. Ein Vergleich mit den linearen Werten zeigt auch hier wieder so geringe Abweichungen, daß die Bezugnahme auf diese letzteren ohne weiteres zulässig erscheint. Für die gleichen Systeme wurde die Mischungswärme bestimmt und man findet abermals, daß Mischungswärme und Dampfdruckdifferenzen antibat verlaufen. Der Parallelismus ist streng, so daß größeren absoluten Werten der Dampfdruckdifferenzen auch größere absolute Werte der Mischungswärmen entsprechen. Der Wärmeverbrauch ist daher zweifellos einer in der Lösung geleisteten Abstoßungsarbeit, der Wärmezuwachs einem Arbeitsgewinn durch Molekülattraktion zuzuschreiben.

Die Übersichtlichkeit der Ergebnisse wird durch eine kurze Zusammenstellung gefördert werden, die wir hier folgen lassen wollen. In dieselbe ist zu Vergleichszwecken auch das Phenol aufgenommen worden. Ein Pluszeichen bedeutet eine positive Dampfdruckkurve, der eine negative Mischungswärme (Wärmeaufnahme) entspricht, ein Minuszeichen eine negative Dampfdruckkure mit positiver Mischungswärme (Wärmeabgabe aus dem System). Das Vorzeichen der Mischungswärmen ist im Sinne der von uns früher gemachten Darlegungen[1]) gewählt. Eine Null soll anzeigen, daß das betreffende System wegen Unlöslichkeit einer Komponente in der anderen nicht gemessen werden konnte.

---

[1]) Sitzungsber. Wien [2] **134**, 281 (1925).

Tabelle 22

	Benzol	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Methylalkohol	Äthyläther	Aceton	Essigsäureäthylester
Phenol	+	+	+	−	−	−	−
Nitrobenzol	+	+	−	+	+	−	−
o-Nitrophenol	+	+	−	0	+	−	−
m-Nitrophenol	0	0	0	−	−	−	−
p-Nitrophenol	0	0	0	−	−	−	−

Ein Blick auf Tabelle 22 zeigt sofort, daß der Nitrogruppe eine eigene spezifische Wirksamkeit zukommt und es erhebt sich nun die Frage, ob diese auf einer Verstärkung oder Abschwächung bestehender Restfelder am Benzolkern oder am Phenolhydroxyl oder aber auf der Geltendmachung eines eigenen Restfeldes beruht. Die Antwort erhält man aus einer genaueren Prüfung der Tabellen 1 bis 22.

Zunächst erkennt man aus der Zusammenstellung in Tab. 22, daß in den Reihen für Chloroform, Methylalkohol und Äthyläther ein Wechsel im Sinne der Kurven eintritt, welche das Meßergebnis darstellen, wenn man vom Phenol über das Nitrobenzol zu den Nitrophenolen übergeht. Die Reihe des Chloroforms allein würde keinen eindeutigen Schluß gestatten, denn man könnte annehmen, daß dem Benzolkern eine Beziehung zum Chloroform zukommt, die sich in dem Zeichenwechsel ausdrückt. Wenig wahrscheinlich ist eine derartige Annahme jedoch für die Reihe des Methylalkohols, da das Benzol zu diesem Stoff keinerlei Verwandtschaft äußert und noch weniger trifft es für den Äthyläther zu.

Gegenüber Äthyläther ist dagegen Phenol reaktionsfähig, indem der Phenolwasserstoff den Sauerstoff des Äthers bindet. Nitrobenzol gibt eine positive Kurve, da weder der Benzolkern, noch die Nitrogruppe gegen das Molekül des Äthers ein Restfeld geltend machen. Die Kurve ist ziemlich stark positiv, es tritt also kräftige Abstoßung ein. Auch beim o-Nitrophenol ist noch eine Abstoßung zu konstatieren, sie ist aber schon schwächer als beim Nitrobenzol. Die phenolische Hydroxyl-

gruppe befindet sich bereits in Konkurrenz mit der Nitrogruppe, welche offensichtlich ein stärkeres Restfeld besitzt und den Einfluß der Hydroxylgruppe mehr als wettmachen kann. Rückt hingegen die Nitrogruppe in die m- oder p-Stellung, wird also die Entfernung zwischen den beiden Gruppen größer, so kommt die Hydroxylgruppe wieder zur Wirkung. Sie vermag den Äthersauerstoff an sich zu ziehen und sowohl das m- als auch das p-Nitrophenol geben mit Äther negative Dampfdruckkurven, die auf eine Verbindungsbildung hinweisen.

Dieses Verhalten der Nitrogruppe führt zu dem Schluß, daß die Nitrogruppe selbst als Bindungsstelle auftreten kann. Gestützt wird diese Anschauung auch durch den Umstand, daß die Intensität der Bindung am Phenolhydroxyl in Gegenwart der Nitrogruppe sich ganz den Gesetzen fügt, die wir für ein derartiges Verhalten abgeleitet haben. Wenn eine neu eintretende Gruppe das Restfeld einer vorher vorhanden gewesenen bloß verstärkt, ohne selbst Bindungsstelle zu sein, so steigt die Intensität der Bindung an dieser Gruppe; wenn jedoch die neue Gruppe selbst Bindungsstelle ist, so sinkt die Intensität. Vergleicht man nun die Intensität der Bindung in der Reihe des Essigsäureäthylesters beim Phenol und beim o-Nitrophenol, so findet man einen Abfall von 43,3 auf 0,70. In dieser Reihe findet kein Vorzeichenwechsel statt. Der Abfall ist so stark, daß über den Charakter der Nitrogruppe kein Zweifel bestehen kann. Das gleiche Verhalten finden wir in der Reihe des Chloroforms bei Nitrobenzol und o-Nitrophenol. Die Intensität der Bindung fällt von 9,0 beim Nitrophenol anf 1,3 beim o-Nitrophenol. Sowohl durch den Hinzutritt der Nitrogruppe zur Hydroxylgruppe als auch umgekehrt werden die Intensitäten der Bindung stark verringert; demnach kommt der Nitrogruppe ein selbständiges Restfeld zu.

Dieses Restfeld hat aber ganz andere Eigenschaften als das Restfeld der Phenolhydroxylgruppe. Die Nitrogruppe reagiert nicht mehr allgemein mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen, sondern nurmehr mit dem Sauerstoff der Ketone und des Carboxylrestes. Hingegen tritt es im Gegensatz zum Phenolhydroxyl ähnlich wie die Phenoläther in Beziehung zum Chloroform.

In den Körpern, welche beide Gruppen vereint enthalten, treten die verschiedenen Eigenschaften miteinander in Kon-

kurrenz. Im o-Nitrophenol überwiegt der Einfluß der Nitrogruppe. Dementsprechend bleibt die Ätherkurve positiv, während die Kurve mit Chloroform negativ ist. Im m- und im p-Nitrophenol können beide Gruppen, die nun räumlich getrennt sind, ihre Fähigkeiten auswirken und die Verbindungen tragen den Doppelcharakter der Eigenschaften beider Gruppen. Die Dampfdruckerniedrigungen steigen von der o- über die p- zur m-Verbindung und sind bei dieser Substanz am stärksten. Diese steht im Zusammenhang mit den Symmetrieeigenschaften des Benzolkerns, dessen Gleichgewicht durch die m-Substitution am wenigsten gestört wird. In der m-Stellung ist die gegenseitige Beeinflussung der beiden Gruppen am geringsten, das phenolische Hydroxyl kann sich am stärksten auswirken, jedoch nicht so stark im unsubstituierten Phenol, da die Gegenwart der Nitrogruppe im Kern intensitätsschwächend wirkt.

Das Valenzzentrum der Nitrogruppe liegt wahrscheinlich in den beiden Sauerstoffatomen, wie ein Vergleich mit der Amidogruppe nahelegt, doch könnte auch am Stickstoff ein Kraftfeld bestehen. Genaueren Aufschluß darüber müssen weitere Untersuchungen erbringen.

Die statistische Untersuchung ergibt, daß in den Verbindungen von Nitrobenzol und o-Nitrophenol mit Essigsäureäthylester die letztgenannte Komponente stark überwiegt; ein Molekül der Nitrokörper kann durchschnittlich 3 Moleküle des Esters festhalten. Beim Aceton ist es anders. Dieser Stoff hat selbst ein starkes Restfeld und vermag seinerseits bis zu 3 Moleküle Nitrobenzol anzulagern. Die Verbindungen mit Chloroform entsprechen dem Typus 1 : 1.

Besondere Erwähnung verdient die Dampfdruckkurve, die beim System Nitrobenzol–Essigsäureäthylester erhalten wird. Sie ist anfänglich positiv und wird später negativ. Im ersten Teil überwiegen demnach Dissoziationseinflüsse. Ein Beweis dafür, daß sich jedoch auch in diesem Gebiet schon Verbindungen bilden, liefert die Kurve der Mischungswärme, da diese von Anfang an positiv verläuft. Interessant ist auch die Kurve der Mischungswärme für das System Nitrobenzol–Äther, weil sie zeigt, daß zwischen diesen beiden Körpern doch geringe Andeutungen einer Molekülattraktion bestehen.

Wien, Zweites chemisches Institut der Universität.

Zur Kenntnis binärer Flüssigkeitsgemische. XXIII

Betrachtungen über den Dampfdruck

Von

Georg Weissenberger und **Fritz Schuster**

(Eingegangen am 28. April 1926)

Die Frage nach einer allgemeinen Behandlung der Dampfdruckkurven unter Zugrundelegung chemischer Vorstellungen ist trotz der vielfachen Bemühungen in dieser Richtung noch immer nicht gelöst.

Zur Ermittlung des Dissoziationsgrades von Verbindungen im Schmelzfluß hat man die Konzentrationen dadurch ausgedrückt, daß man die Molzahlen durch $1 - y$ dividiert hat. Kremann und Dolezalek haben diese Methode auch auf die Verbindungsbildung in binären Flüssigkeitsgemischen angewendet. Da die Ergebnisse, welche man auf diese Weise erhielt, jedoch nicht mit der Erfahrung übereinstimmen, könnte man annehmen, daß man einen kleineren Fehler machen würde, wenn man an Stelle des zu kleinen Volumens $1 - y$ das zu große 1 setzte. Man kam so zu den Formeln;

$$p_1 = P_1(1 - x - y) \tag{1}$$

$$p_2 = P_2(x - y) \tag{1a}$$

Für eine Reaktion, an welcher von jeder der beiden Komponenten 1 Molekül teilnimmt, ergibt sich die Massenwirkungskonstante zu:

$$K = \frac{y}{(1 - x - y)(x - y)} \tag{2}$$

Unter Heranziehung von (1) und (1a) folgt:

$$y = \frac{P_1(1 - x) - p_1}{P_1} = \frac{\Delta_1}{P_1} = \frac{P_2 \cdot x - p_2}{P_2} = \frac{\Delta_2}{P_2} \tag{3}$$

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die verschiedenen Zahlenwerte für das klassische System Chloroform–Aceton.

Tabelle 1

Aceton

$1-x$	p_1'	p_1	Δ_1	$\frac{\Delta_1}{P_1}$	K
1,000	345	—	—	—	—
0,9405	323	324,5	1,5	0,0044	0,574
0,8165	276	281,7	5,7	0,0165	0,520
0,7370	241	254,3	13,3	0,0384	0,550
0,6387	200	220,4	20,4	0,0590	0,589
0,5760	174	198,7	24,7	0,0717	0,626
0,4917	138	169,6	31,6	0,0917	0,660
0,4188	109	144,5	35,5	0,1029	0,683
0,3378	79	116,5	37,5	0,1088	0,717
0,1978	38	68,2	30,2	0,0877	0,743
0,0823	13	28,4	15,4	0,0446	0,797

Tabelle 2

Chloroform

x	p_2'	p_2	Δ_2	$\frac{\Delta_2}{P_2}$	K
0,000	—	—	—	—	—
0,0595	9	17,4	8,4	0,0288	0,574
0,1835	32	53,8	21,8	0,0743	0,520
0,2630	50	77,1	27,1	0,0924	0,550
0,3613	73	105,9	32,9	0,1019	0,589
0,4240	89	124,2	35,2	0,1202	0,626
0,5083	115	148,9	33,9	0,1158	0,660
0,5812	140	170,3	30,3	0,1034	0,683
0,6622	170	194,0	24,0	0,0820	0,717
0,8022	224	235,0	11,0	0,0377	0,743
0,9177	266	268,9	2,9	0,0099	0,797
1,000	293	—	—	—	—

Man sieht sofort, daß die Gleichung (3) nicht erfüllt ist. Auch (2) trifft nicht zu, denn die Konstante weist einen Gang auf. Außerdem müßte die maximale Abweichung bei der Stelle auftreten, welche die Zusammensetzung der Verbindung anzeigt und auch das ist nicht der Fall.

Nun ist allerdings gerade dieses Beispiel, das alle Autoren zitieren, nicht glücklich gewählt, da Aceton beträchtlich assoziiert ist. Es liegt aber einerseits kein anderes vor, das mit ähnlicher Sorgfalt gemessen wurde und andererseits lassen sich aus der Assoziation allein die Unstimmigkeiten nicht deuten.

Die vorgenannte Theorie führt noch zu anderen Folgerungen, die ebenfalls unwahrscheinlich sind. Für eine mehrmolekulare Reaktion von der Form

$$m\,A + n\,B \rightleftarrows (m\,A,\ n\,B) \qquad (4)$$

müßte sich ergeben:

$$p_1 = P_1(1 - x - my)$$
$$p_2 = P_2(x - ny)$$
$$my = \frac{\Delta_1}{P_1} = D_1 \qquad ny = \frac{\Delta_2}{P_2} = D_2$$
$$D_1 : D_2 = m : n \tag{5}$$

Die reduzierten Differenzen mußten sich wie die Molzahlen der Komponenten verhalten, eine Forderung, die kaum praktisch erfüllt werden kann. Außerdem müßten nach (5) die maximalen Abweichungen bei einer und derselben Konzentration liegen, während die Duhem-Margulessche Gleichung verlangt, daß sie sich symmetrisch anordnen.

Die eingangs erwähnten Anschauugen führen also nicht zu befriedigenden Ergebnissen und es müssen andere Wege gesucht werden. Wenn man 1 Mol eines binären Flüssigkeitsgemisches unmittelbar nach der Mischung, aber vor Eintritt der Reaktion in Betracht zieht, so erhält man für die Molkonzentration der Komponenten:

$$x_A + x_B = 1 \tag{6}$$

Nun lassen wir die Reaktion nach der Gleichung

$$A + B \rightleftarrows (A, B)$$

vor sich gehen und die nachher sich einstellenden Molkonzentrationen seien a, b und y. Dann ist

$$a + b + y = 1 \tag{7}$$

Es gelte nun:

$$p_A = P_A . a$$
$$p_B = P_B . b$$

Dann erhält man (7) und (6):

$$y = 1 - \frac{p_A}{P_A} - \frac{p_B}{P_B} = x_A - \frac{p_A}{P_A} + x_B - \frac{p_B}{P_B}$$
$$y = \frac{\Delta_A}{P_A} + \frac{\Delta_B}{P_B} \tag{8}$$

Die Molkonzentration der Verbindung wäre also der Summe der reduzierten Differenzen gleichzusetzen. Die Werte für y müssen beim Molverhältnis der Zusammensetzung der Ver-

bindung am größten sein, aber unabhängig davon, wo das Maximum der Abweichungen für die einzelnen Komponenten liegt. In nachfolgender Tabelle sind die Werte von y nach (8) für das System Chloroform–Aceton berechnet:

Tabelle 3

$1-x$	y	$1-x$	y
1,000	—	0,4917	0,2075
0,9405	0,0332	0,4188	0,2063
0,8165	0,0908	0,3378	0,1908
0,7370	0,1308	0,1978	0,1254
0,6387	0,1609	0,0823	0,0545
0,5760	0,1919		

Man erkennt, daß die Forderung tatsächlich erfüllt wird. Der Umstand, daß die Kurve nicht völlig symmetrisch ist, erklärt sich leicht aus der Assoziation des Acetons.

Wenn eine der beiden Komponenten einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, darf man das zweite Glied von (8) dennoch nicht vernachlässigen, denn es hat stets einen endlichen Wert, der zwischen 0 und $1 - \frac{\Delta_1}{P_1}$ liegt. Infolgedessen läßt sich die Formel nicht auf die von uns untersuchten binären Systeme anwenden.

Die weitere Verfolgung der angedeuteten Gedanken führt zu dem Schluß, daß für die allgemeine Berechnung von y der Totaldruck maßgebend ist, und daß seine Zerlegung in die beiden Partialtensionen von anderen Gesetzen beherrscht wird, als Dolezalek angenommen hat. Man kann sich auch graphisch davon eine Vorstellung machen, indem man die reduzierten Dampfdruckdifferenzen einzeichnet, den Dampfdruck der reinen Stoffe also gleich 1 setzt.

Bei den von uns untersuchten Systemen identifizieren sich Partial- und Totaldampfdruck und infolgedessen erhält man Gesetzmäßigkeiten, die aus dem Partialdampfdruck berechnet werden können. Die Gleichungen unserer Systeme stellen daher Grenzfälle der allgemeinen Gleichungen dar.

Die entwickelte Anschauung läßt sich noch in anderer Weise stützen. Wenn sich in einem binären Flüssigkeitsgemisch eine Molekülverbindung bildet, so entspricht dies einer Molekülassoziation, d. h. der Bildung höherer Molekülverbände aus einfacheren. Mit der Assoziation ist aber eine Steigerung

des Binnendruckes verbunden. Wir wollen nun annehmen, daß bei normalem Verhalten normaler Komponenten der Binnendruck sich in bezug auf die Molbrüche additiv verhält.

Bekanntlich kann man aus kritischem Druck, kritischer Temperatur und dem Dampfdruck eines Stoffes den Binnendruck berechnen.[1]) Wenn man diese Methode auf Gemische überträgt, so stellt sich der kritische Druck als ein Totaldruck dar und man ist daher genötigt, auch den Dampfdruck als Totaldruck einzusetzen, ohne Rücksicht darauf wie er sich in Partialtensionen zerlegt.

Die Assoziation der beiden Komponenten wird dann am stärksten sein, wenn die Zusammensetzung des Gemisches der Zusammensetzung der Molekülverbindung entspricht. Die stärkste Assoziation wird aber auch den am meisten den theoretischen Wert übersteigenden Binnendruck ergeben. Damit muß aber weiter die stärkste Erniedrigung des Totaldampfdruckes verbunden sein. Wenn eine Komponente einen sehr kleinen Dampfdruck besitzt, fallen Partial- und Totaldampfdruck praktisch zusammen, man kann also aus der Lage der stärksten Erniedrigung des Totaldampfdruckes auf die Zusammensetzung der Verbindung schließen.

Wien, Zweites chemisches Institut der Universität.

---

[1]) Z. f. anorg. u. allg. Chem. **146**, 299 (1925).